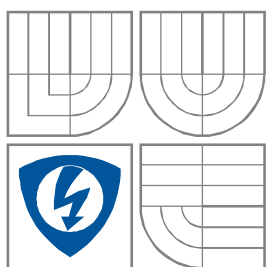


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNologiÍ

ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

TLUSTOVRSTVÉ SENZORY PRO DETEKCI TĚŽKÝCH KOVŮ

THICK-FILM SENSORS FOR HEAVY METALS DETECTION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

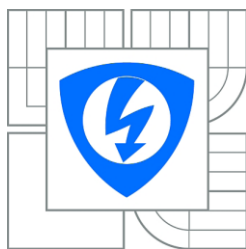
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

LIBOR GAJDOŠ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. JAN PRÁŠEK, Ph.D.

BRNO 2012



**VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ**

**Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií**

Ústav mikroelektroniky

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student: Libor Gajdoš
Ročník: 3

ID: 129348
Akademický rok: 2011/2012

NÁZEV TÉMATU:

Tlustovrstvé senzory pro detekci těžkých kovů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s technologií tlustých vrstev v oblasti senzorů. Prostudujte možnosti stanovení těžkých kovů. Na základě získaných znalostí modifikujte standardní tlustovrstvý senzor tak, aby byl schopný detekovat těžké kovy s citlivostí blížící se alespoň současným hygienickým předpisům. Tento senzor proměřte a porovnejte se současnými hygienickými limity.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucího

Termín zadání: 6.2.2012

Termín odevzdání: 31.5.2012

Vedoucí práce: Ing. Jan Prášek, Ph.D.

Konzultanti bakalářské práce:

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Tato práce se zabývá možnostmi stanovení koncentrace těžkých kovů v roztocích diferenční pulzní volumetrií s pomocí tříelektrodových elektrochemických tlustovrstvých senzorů. V teoretické části je popsána technologie tlustých vrstev, typy a složení tlustovrstvých past. Dále pak úvod do elektrochemie a elektroanalytických metod měření. Práce také obsahuje základní informace o třech měřených těžkých kovech – kadmium, olovo a měď. Praktická část práce se zabývá měřením na uhlíkových pracovních elektrodách určených pro tlustovrstvé elektrochemické senzory v roztoku obsahujícím kademnaté, olovnaté a měďnaté ionty. Je zde stanoven detekční limit a citlivost těchto senzorů. Závěr práce obsahuje zhodnocení zjištěných výsledků a porovnání výsledků s hygienickými limity.

Abstract

This project describes the possibilities of heavy metals detections in solutions using differential pulse voltammetry with three-electrode electrochemical thick-film sensors. In the theoretical part, the thick-film technology is described as well as thick-film pastes' types and compositions, followed by introduction to electrochemistry and electro-analytical methods of measurement. This project also describes the three measured heavy metals – cadmium, lead and copper. In the practical part, heavy metals' ions detection in solutions using carbon working electrode and determination of the detection limit and sensitivity are described and discussed. Finally the evaluation of obtained results and results comparison to hygienic limits are included.

Klíčová slova

Tlusté vrstvy, elektrody, senzor, elektrochemie, polarografie, voltametrie, diferenční pulzní voltametrie, detekce, těžké kovy, hygienické limity, kadmium, olovo, měď

Key words

Thick film, electrodes, electrochemistry, sensor, polarography, voltammetry, differential pulse voltammetry, detection, heavy metals, hygienic limits, cadmium, lead, copper

Bibliografická citace

GAJDOŠ, L. *Tlustovrstvé senzory pro detekci těžkých kovů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. 69 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jan Prášek, Ph.D..

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci na téma **Tlustovrstvé senzory pro detekci těžkých kovů** jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením tohoto projektu jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 24. května 2012

.....
podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Janu Práškoví, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

V Brně dne 24. května 2012

.....
podpis autora

Obsah

Úvod	8
1 Technologie tlustých vrstev	9
1.1 Substrát	9
1.2 Tlustovrstvé pasty	10
1.2.1 Složení tlustovrstvých past	11
1.2.2 Rozdělení tlustovrstvých past podle jejich funkční složky	12
1.3 Proces nanášení tlustých vrstev	13
1.3.1 Sítotisk	13
1.4 Vytvrzení tlusté vrstvy	15
2 Elektrody	17
2.1 Elektrodivé děje	17
2.2 Nernstova rovnice	17
2.3 Polarizace elektrod	18
2.3.1 Oxidačně redukční (redoxní) děj	18
2.4 Rozdělení elektrod	19
2.4.1 Elektrody prvního druhu	19
2.4.2 Elektrody druhého druhu	19
2.4.3 Elektrody oxidačně redukční	19
2.4.4 Ionově selektivní elektrody	20
2.5 Elektrodivé systémy	20
2.5.1 Dvouelektrodivé systémy	20
2.5.2 Třielektrodivý systém	21
2.5.3 Pracovní elektroda	22
2.5.4 Referenční elektroda	23
2.5.5 Pomocná elektroda	23
3 Elektroanalytické metody měření	25
3.1 Polarografie	25
3.2 Voltametrie	28
3.2.1 Cyklická voltametrie	28
3.2.2 Diferenční pulzní voltametrie	29
3.3 Amperometrie	30
4 Těžké kovy	31
4.1 Olovo	32

4.2	Kadmium	33
4.3	Měď	33
5	Praktická část.....	34
5.1	Výroba elektrod.....	34
5.1.1	Tištěná uhlíková elektroda	34
5.1.2	CNTs stříkaná uhlíková elektroda	35
5.1.3	Křemíková elektroda s přímo rostlými CNTs	36
5.2	Příprava roztoků	38
5.3	Měřicí pracoviště	40
5.4	Stanovení aktivního povrchu elektrod	42
5.4.1	Měření aktivního povrchu	42
5.4.2	Shrnutí výsledků	45
5.5	Detekce iontů olova.....	45
5.5.1	Výpočet koncentrace olova v roztoku a měření.....	46
5.5.2	Elektrochemické čištění pracovní elektrody.....	49
5.5.3	Shrnutí výsledků	50
5.6	Detekce iontů kadmia.....	51
5.6.1	Výpočet koncentrace kadmia v roztoku a měření.....	52
5.6.2	Shrnutí výsledků	55
5.7	Detekce iontů mědi	57
5.7.1	Výpočet koncentrace mědi v roztoku a měření	57
5.7.2	Shrnutí výsledků	60
	Závěr	62
	Seznam obrázků	63
	Seznam tabulek	65
	Použitá literatura.....	66

Úvod

Tlustovrstvá technologie má v dnešní době široké spektrum uplatnění. Nedosahuje sice tak miniaturních rozměrů, jako je tomu například u tenkých vrstev, ale i přesto se hojně používá v senzorové technice, kde je kladen důraz hlavně na tepelnou a chemickou odolnost a časovou stálost těchto vrstev. Díky nízkým pořizovacím nákladům a relativně vysoké spolehlivosti se tato, dalo by se říci „rozměrná“ (tloušťka vodivé cesty se u tlustovrstvé technologie pohybuje v řádek stovek mikrometrů na rozdíl od tenkovrstvé, kde jsou cesty široké v řádek nanometrů), technologie používá dodnes.

Jednou z oblastí, kde se tlustovrstvé senzory využívají je elektrochemická detekce látek v roztocích. Zlomovým okamžikem v této oblasti bylo objevení polarografie panem Jaroslavem Heyrovským v roce 1922. Od této doby vzniklo již mnoho, od polarografie odvozených, metod měření. Z důvodu toxicity rtuti, která se původně využívala pro elektrochemickou detekci, se od ní upouští a vznikla spousta nových metod zvyšujících citlivost a detekční limit.

Dnešním problémem moderní společnosti je stále se zvyšující znečištění životního prostředí. Tento fakt negativně ovlivňuje nejen lidský organismus, ale organismus na zemi vůbec. Mezi toxické látky, se kterými přicházíme běžně do styku, patří například těžké kovy. Česká Republika má ve svých vyhláškách stále se upravující limity pro nejvyšší mezní hodnotu těchto těžkých kovů v pitných vodách, odpadních vodách, podzemních vodách či v potravinách. Tyto limity se s postupem času stále snižují.

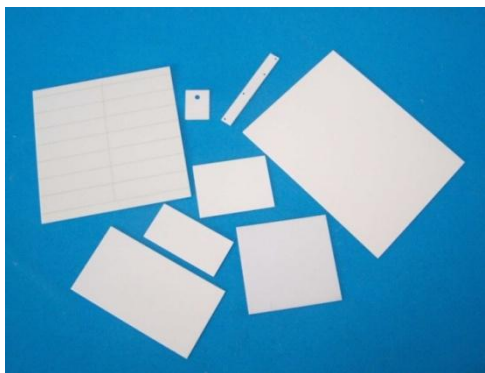
Pomocí tlustovrstvých senzorů a diferenční pulzní voltametrie je možné ionty těchto kovů detekovat v roztocích. To je cílem tohoto projektu, stejně tak jako porovnání citlivostí měřených senzorů a hygienických limitů v České Republice.

1 Technologie tlustých vrstev

Požadavky na jednoduchou a levnou technologii daly za vznik technologii tlustých vrstev. Ta spočívá v nanášení tlustovrstvých past na substrát pomocí aditivní nevakuumové dispozice. Nejčastěji používaným substrátem vzhledem ke svým výhodným vlastnostem je keramický Al_2O_3 . Tloušťka tlusté vrstvy je o poznání větší, nežli střední dráha elektronu, pohybuje se v řádu desítek mikrometrů (technologie tenkých vrstev se pohybuje v řádech desítek až stovek nanometrů), nejčastěji pak v rozmezí 5-20 μm . Součástí této technologie je také proces vysoušení past a následně jejich výpal. Teploty i doby sušení a výpalu jsou vždy udány výrobcem v katalogovém listu daných past. Tato technologie má dnes široké spektrum využití (např. hybridní integrované obvody, mikrovlnné aplikace, vysokofrekvenční aplikace, sensorika, atd.). Neopomenutelným odvětvím je také automobilová technika, kde tyto hybridní integrované obvody hrají významnou roli při použití v klimatizacích, vyhřívání zrcátek a skel nebo slouží jako teplotní převodníky chemických senzorů ve spalovacím systému.[1][2][3]

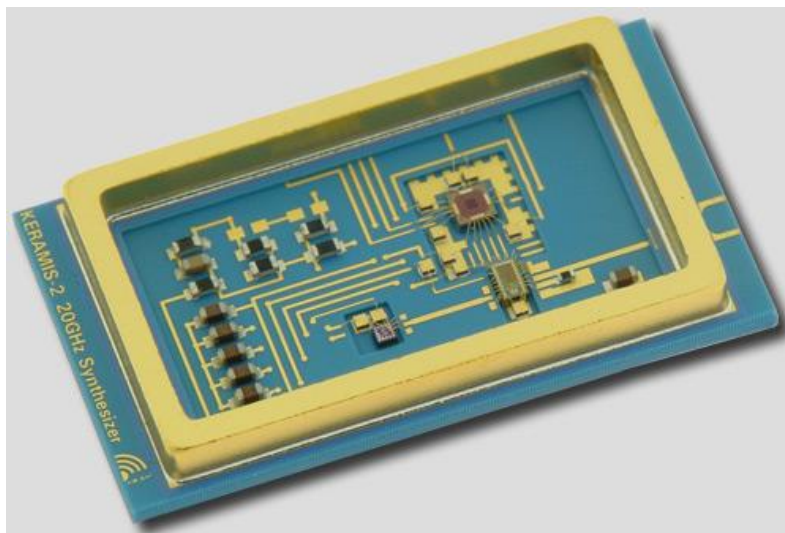
1.1 Substrát

Tlustovrstvé pasty se nanášejí na substrát (podložku), který zabezpečuje mechanickou pevnost obvodu, odvádí teplo z obvodu a izoluje jej před vnějšími vlivy. Jeho povrch musí být hladký, rovný a čistý. Substráty mohou být anorganické (oxid hlinitý, oxid zirkoničitý, beryliová keramika) nebo organické (polyamid, polyester), které se používají pro nanášení polymerních vrstev při nižších vypalovacích teplotách (150 – 250 $^{\circ}\text{C}$). Nejčastěji používaným anorganickým materiálem pro substrát určený pro nanášení tlustých vrstev je korundová keramika Al_2O_3 (viz obrázek 1.1) s hmotnostním podílem oxidu hlinitého 96 %. Vyržší vysoké teploty (až 1700 $^{\circ}\text{C}$) a jeho tepelná vodivost je 35 W/mK. [3][4][5]



Obrázek 1.1: Korundová keramika [6]

Pro vysokofrekvenční použití (viz obrázek 1.2) a vícevrstvé systémy se používá tzv. low temperature co-fired ceramics (LTCC), která je vytvrzována až s výpalem nanesených past (850°C). [3][4][5]



Obrázek 1.2: Vysokofrekvenční obvod na LTCC [7]

1.2 Tlustovrstvé pasty

Tlustovrstvé pasty jsou heterogenní systémy, které obsahují větší množství složek s různými vlastnostmi chemickými a fyzikálními. Mezi tyto složky patří funkční, tavivová a pojivová.

Existují různá hlediska, podle kterých lze tlusté vrstvy dělit. Jedno dělení je podle materiálu matrice a to na vrstvy organické a anorganické. U organických vrstev bývá jako plnivo použitý polymer (např. polyester), u anorganických pak nejčastěji sklo ve formě jemného prášky. Díky nižší vytvrzovací teplotě u polymerových past je lze použít na širší spektrum podložek než materiály anorganické. U polymerových past se teplota výpalu pohybuje okolo 200 °C, u anorganických je pak tato teplota podstatně vyšší, konkrétně až kolem 850 °C. Mezi nevýhody polymerových past patří vyšší odpor vodivých vrstev, omezená pracovní teplota, nižší tepelná vodivost a více omezené výkonové zatížení. Tyto vrstvy nejsou odolné vůči vlhkosti a je také omezeno jejich pájení.

Další dělení je pak podle účelu na vodivé, odporové, izolační, dielektrické a speciální. [1][8]



Obrázek 1.3: Tlustovrstvé pasty [10]

1.2.1 Složení tlustovrstvých past

Funkční složka

Funkční složka zajišťuje žádané elektrické vlastnosti vrstvy. Je tvořena částicemi drahých nebo obecných kovů s velikostí částice kolem 5 μm (dáno typem pasty). U past vodivých se používají drahé kovy pro zvýšení vodivosti. Kromě kovů se také používají vodivé a polovodivé oxidy kovů nebo částice skleněných či dielektrických frit.[1]

Tavivová složka

Tavivová složka je tvořena skleněnou fritou. Má za úkol vytvořit pevné vazby mezi substrátem, na který bude pasta nanесena a její funkční složkou. Z tohoto důvodu se používají jako tavivová složka nízkotavná skla s teplotou měknutí 500 - 600 °C. Při opakovaném výpalu pak nesmí dojít k opětovnému roztavení ale pouze k měknutí, díky čemuž vznikne opět matrice pro funkční složky pasty. [1]

Pojivová složka

Pojivová složka zajišťuje dostatečnou viskozitu pasty během nanášení a potřebnou adhezi k substrátu. Obvykle je tvořena organickými látkami (terpineol, butyldiglykolacetát, celulóza), ale může být tvořena i anorganickými (většinou skelné). Tato složka nemá na

výslednou funkčnost pasty žádný vliv, neboť se během sušení nebo výpalu kompletně odpaří. [1][8]

1.2.2 Rozdělení tlustovrstvých past podle jejich funkční složky

Vodivé pasty

Vodivé pasty se používají pro vytvoření vodivých cest, nebo jako elektrody TLV senzorů a kondenzátorů. Jsou tvořeny částicemi drahých kovů (Ag, Au, Pt, Pd atd.), které jsou mimo svou vysokou vodivost také vysoce chemicky odolné. Teplota výpalu se pohybuje v rozmezí teplot 750 – 1000 °C a je dána vždy konkrétním druhem pasty. Výrobci past tento parametr také uvádějí v katalogových listech svých past. [8] [9]

Odporové pasty

Nositelem funkční složky u odporových past je odporová složka. Výsledná hodnota odporu je dána koncentrací vodivých částic. Tyto pasty jsou citlivé na přísné dodržení doby výpalu i teploty (850 °C, 60 min). Tyto pasty mají nízkou hodnotu TKR a jejich hodnota odporu se udává jako odpor na čtverec R_{\square} [Ω/\square]. Délka odporové vrstvy by neměla přesáhnout trojnásobek její šířky. [8][10]

Dielektrické pasty

Funkční složka dielektrických past upravuje velikost permitivity vrstvy. Nejčastěji se používá titaničitan barnatý (BaTiO_3). Používají se pro výrobu kondenzátorů menších hodnot v integrovaných obvodech.[8]

Izolační a ochranné pasty

Funkční složkou u izolačních past tvoří různé typy skel v práškové formě. Ochranné vrstvy pak součástky na substrátu před působením vnějších vlivů (chemických i mechanických). [8]

Speciální pasty

Tyto pasty jsou vytvořeny z předem připravených práškových materiálů a směsí a jsou vyvinuty pro speciální účely. Řadí se sem pasty termistorové (PTC i NTC), magnetické, luminiscenční, stínící a také pasty pro chemické senzory.[11]

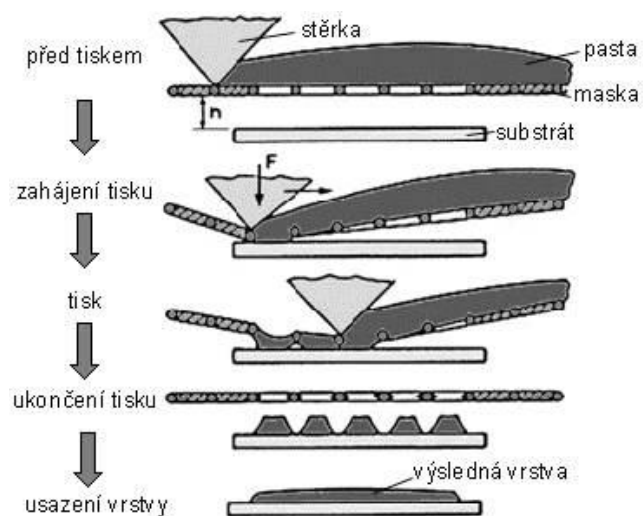
1.3 Proces nanášení tlustých vrstev

Existuje vícero způsobů nanášení tlustovrstvých past na substrát. Mezi nepoužívanější metody patří sítotisk, tisk přes šablonu nebo popisem (hrotem či jehlou). [14]

1.3.1 Sítotisk

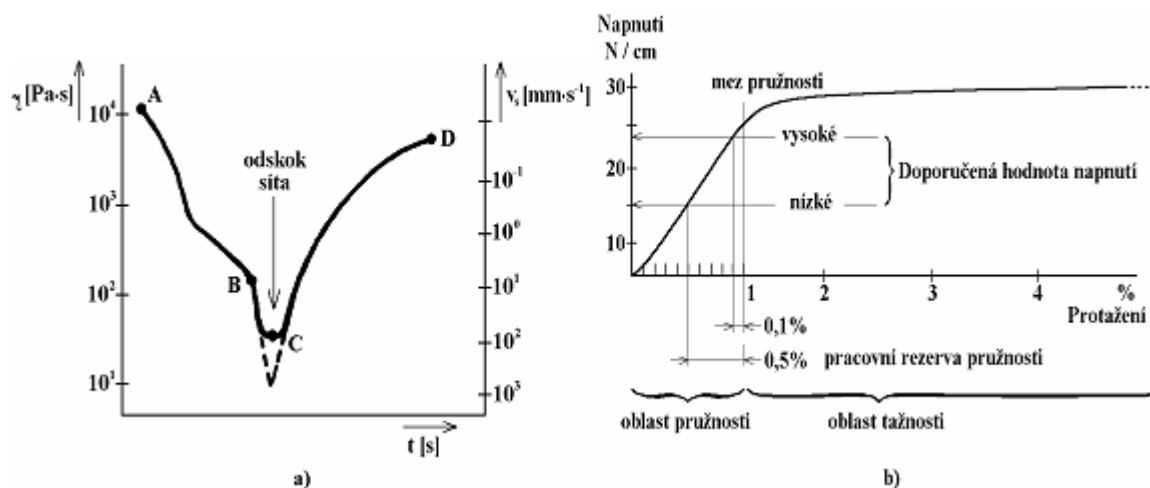
Sítotisk je nenáročný, nevakuový a nejrozšířenější způsob nanášení tixotropních materiálů. Za pomoci sítotiskové šablony se pasta nanese přes síto na substrát. Šablona je tvořena hustou síťovinou vyrobenou ze syntetických vláken (polyamid, polyester) anebo z nerezové oceli. [14]

Prvním krokem je ovrstvení síta. To se provádí za pomoci světlocitlivé emulze, která je vtlačena do ok síta. Následuje proces osvětlení za pomoci UV světla, kdy u ozářených míst dojde k polymerizaci emulze a jejímu vytvrzení. Neosvětlená místa jsou poté opláchnuta vodou a částice emulze jsou odplaveny. Hovoříme o tzv. přímé šabloně. [14] Naopak tzv. nepřímé šablony mají motiv vytvořen zvlášť na plastové či kovové fólii, jež není součástí síta, ale je k němu při sítotisku připevněna. Motiv se do kovové fólie vypaluje laserem nebo je vyleptán. [12][14]



Obrázek 1.4: Proces nanášení tlusté vrstvy na substrát pomocí sítotisku [14]

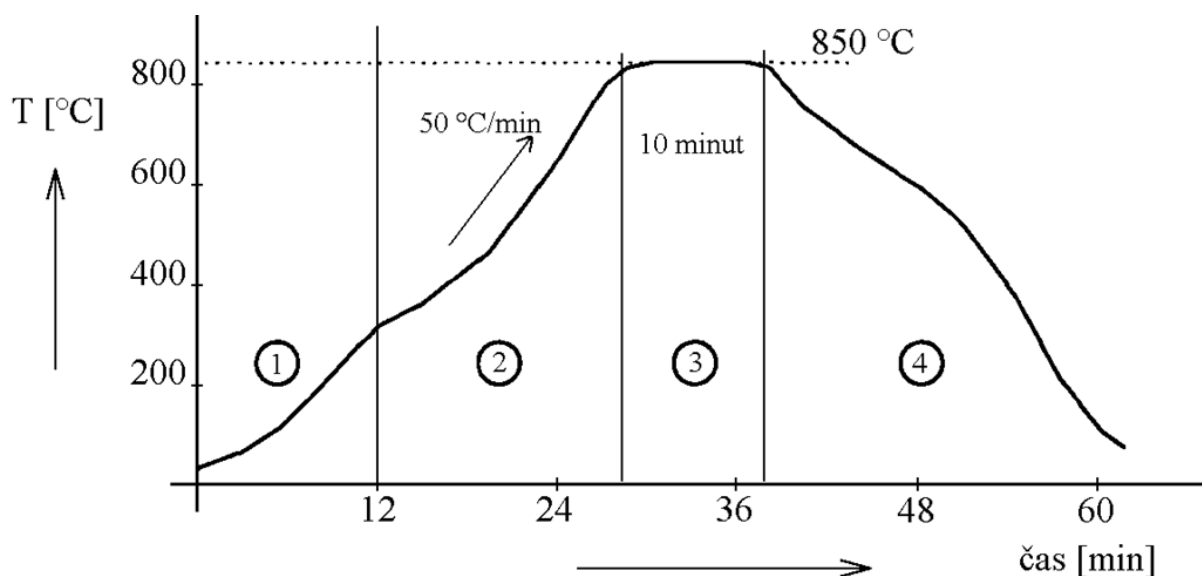
Následně je síto s maskou pevně uchyceno a umístěno nad substrát v tzv. odtrhové vzdálenosti. Během sítotisku je využíváno pružnosti síta. Protážení síta nesmí ale překročit určitou mez (viz obrázek 1.5b). Na vrchní stranu síta je nanesena pasta, která je následně stěrkou (pod úhlem 45°) protlačována skrz volná oka v sítu. Následuje odtrh síta a usazení natisklé vrstvy na substrátu. Důležitou roli zde hraje viskozita pasty (viz obrázek 1.5a), která s rostoucím tlakem výrazně vzroste a je tak možné pastu mezi oky protlačit. Dalšími důležitými parametry je také rychlost stěrky a nastavený přítlak. [9]



Obrázek 1.5: a) – závislost viskozity pasty na tlaku; b) závislost napnutí síta na jeho protažení [14]

1.4 Vytvrzení tlusté vrstvy

V procesu vytvrzení dochází k vytvoření pevné vazby mezi pastou a substrátem. Po výpalu získá pasta požadované elektrické a mechanické vlastnosti. Teplotní profil, při kterém bude vrstva vypálena, je udán výrobcem. [1]



Obrázek 1.6: Graf závislosti výpalu TLV cermetové pasty na čase[1]

Před samotným procesem vypálení se vrstva zasušuje, aby došlo k odstranění těkavých látek (rozpouštědel). Tento proces probíhá v závislosti na pastě od 5 do 15 minut při teplotě 100 – 150 °C. Následuje výpal pasty, při němž jsou nejdůležitějšími parametry atmosféra a

teplotní profil. Teplota výpalu běžných past se pohybuje od 600 – 1000 °C, nejčastěji pak 850 °C. K dosažení co nejpřesnějšího teplotního profilu výpalu se používají speciální pece, které disponují minimálně 4 regulovatelnými zónami pro přesné nastavení teplotního profilu výpalu pasty. V první zóně (zóna předehřevu) dochází k vyhoření organických složek pasty, v druhé zóně (zóna předehřevu) k měknutí skelné složky, ve třetí zóně (žárová zóna) k formování struktury pasty a ve čtvrté zóně (zóna chlazení) probíhá ochlazování a tvrdnutí skelné složky (viz obrázek 1.6). [14]

2 Elektrody

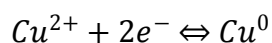
Za elektrodu považujeme elektrochemický systém, který je složený alespoň ze dvou fází, z nichž jednu tvoří vodiče I. třídy (např. kov nebo grafit) a druhou vodiče II. třídy (roztok nebo tavenina elektrolytu). [18]

Vodič I. třídy – vodičem je zde kov, kde volné elektrony přenášejí elektrický proud

Vodič II. třídy – vodičem je zde elektrolyt, elektrický proud přenášejí nabité částice (ionty) a dochází k přenosu hmoty a chemickým změnám. [18]

2.1 Elektrodové děje

Ponořením elektrody z mědi do roztoku kovového iontu (Cu^{2+}) začne probíhat na povrchu této elektrody oxidačně redukční reakce za vzniku měděné elektrody. [19]



Na povrchu elektrody se začne ukládat tenká vrstva vyredukované mědi, dokud nedojde k ustálenému stavu, kdy nakonec elektroda získává kladný náboj. Rozdíl potenciálu kovu a roztoku pak představuje rovnovážné napětí. [19]

Počátek potenciálové stupnice není přesně dán, proto byl dohodou určen nulový potenciál u elektrody vodíkové. Ostatní elektrody pak mají potenciál určen porovnáním se standardní vodíkovou elektrodou. Výpočet potenciálu je realizován pomocí tzv. Nernstovy rovnice. [19]

2.2 Nernstova rovnice

Za pomoci Nernstovy rovnice (vztah 2.1) lze popsat závislost potenciálu (rovnovážné napětí) elektrody na koncentraci iontů v roztoku. Důležitou podmínkou je ale bezproudový stav elektrody (vyjma nepolarizovatelných elektrod), tj. elektrodou nesmí procházet žádný proud. [18][19]

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} - \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} \quad (2.1)$$

E = elektrodový potenciál [V]

E^0 = standardní elektrodový potenciál [V]

R = molární plynová konstanta ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

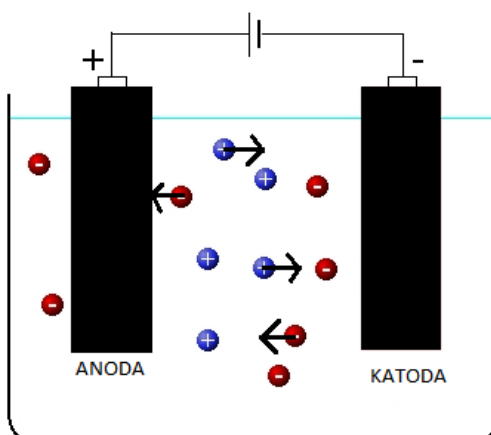
T = termodynamická teplota [K]
 n = počet vyměněných elektronů [-]
 F = Faradayova konstanta ($96485,3365 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 a = aktivita oxidované nebo redukované formy

2.3 Polarizace elektrod

K jevu polarizaci elektrod dojde v případě, že elektrodou prochází proud a tím se změní její potenciál. Existují však elektrody, které si svůj rovnovážný stav uchovávají i při průchodu proudem, hovoříme o tzv. nepolarizovatelných elektrodách. Mezi elektrody nepolarizovatelné patří nasycené elektrody II. druhu. Polarizaci mohou způsobovat tzv. dílčí děje, mezi které patří například elektrodová reakce, transportní děje, chemické reakce nebo adsorpce. [19]

2.3.1 Oxidačně redukční (redoxní) děj

Redoxní reakce jsou doprovázeny změnou oxidačních čísel látek. Podle této změny čísla lze určit, o jaký typ reakce se jedná, jestli o redukční nebo oxidační. Při redukční reakci dochází ke zmenšování oxidačního čísla, u oxidační reakce oxidační číslo roste. Tyto děje způsobují tzv. oxidační nebo redukční činidla. Oxidační činidla oxidují jiné látky a přitom se samy redukují (přijímají elektrony), redukční činidla naopak redukují ostatní látky a samy se oxidují (odevzdávají elektrony). Děj se nazývá oxidačně redukční (redoxní) z toho důvodu, že nikdy nedochází pouze k jednomu z těchto dějů, ale vždy probíhá jak oxidační tak redukční děj. Celkový počet vyměněných elektronů v obou dějích musí ve výsledku být stejný (viz obrázek 2-1). [20]



Obrázek 2.1: Redoxní systém [21]

2.4 Rozdělení elektrod

2.4.1 Elektrody prvního druhu

Jedná se o nejjednodušší typ elektrody, ve které je prvek (kov) ponořen do roztoku obsahujícím ionty tohoto prvku. Pro kovové prvky se používá nejčastěji Ag^+ / Ag nebo Cu^{2+}/Cu . Tyto elektrody ale nemusí být pouze kovové, ale mohou obsahovat i plynné prvky jako je například H_2 / H^+ nebo $\text{Cl}^- / \text{Cl}_2$. U obou plyných prvků ale musí být také přítomná platina, která zajišťuje elektrický kontakt. Podle toho, jestli je jedná o kationt nebo aniont prvku, hovoříme o elektrodách kationtových nebo aniontových. [22]

2.4.2 Elektrody druhého druhu

Elektrody druhého druhu obsahují dvě fázová rozhraní. Jsou tvořeny kovem, roztokem a málo rozpustnou solí, která je mezi tímto kovem a roztokem. Většinou se jedná o elektrody aniontové, u kterých se snadno definuje jejich potenciál (je konstantní) a používají se tak především jako elektrody referenční. Nejčastěji používanými elektrodami je argentochloridová - $\text{Ag(s)}, \text{AgCl(s)}, \text{KCl(s)}$, nebo kalomelová - $\text{Hg(l)}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2$. [22]



Obrázek 2.2: Argentochloridová referenční elektroda od firmy Metrohm [25]

2.4.3 Elektrody oxidačně redukční

Elektrody oxidačně redukční jsou tvořeny ušlechtilými kovy. Jedná se o oxidovanou i redukovanou formu elektrodově aktivních částic v roztoku. Platina, jakožto materiál elektrody, zde má pouze funkci zprostředkovatele proudu, neprobíhá zde oxidačně redukční reakce. Oxidová forma přijímá elektrony a sama sebe redukuje, zatímco redukovaná forma elektrony odevzdává a tím sama sebe oxidačuje. [22]

2.4.4 Iontově selektivní elektrody

Iontově selektivní elektrody slouží k analýze povrchově aktivní látky přímým měřením iontové koncentrace. Jedná se o membránové soustavy představující potenciometrická čidla, která jsou schopná detekovat určité ionty v roztoku. Na povrchu membrány dochází k výměnné rovnováze. Tato membrána je tvořena vrstvou pevné nebo kapalně fáze, která je nemísitelná s vodou. Umožňuje-li membrána průchod jen jednomu druhu iontů, hovoříme o membráně semipermeabilní. Vzniklý potenciál mezi membránou a roztokem nazýváme Donnanův potenciál. Tento potenciál vzniká na obou stranách membrány a výsledný potenciál je pak dán rozdílem potenciálů na obou stranách. [23][24]



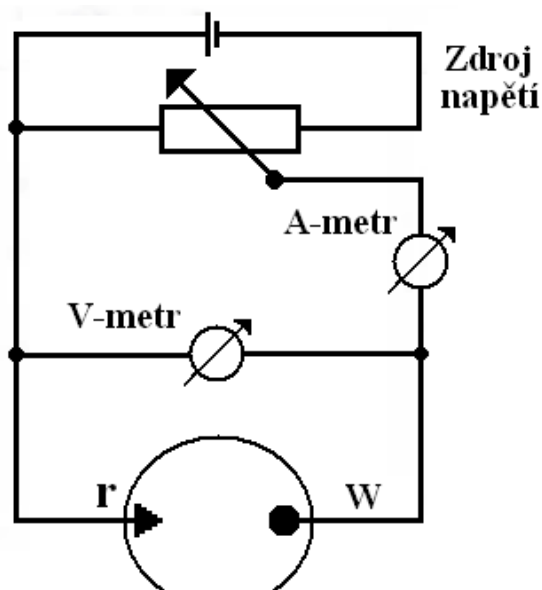
Obrázek 2.3: Iontově selektivní elektroda s polymerní membránou od firmy Metrohm [24]

2.5 Elektrodové systémy

Elektrodové systémy dělíme na dvouelektrodové, tříelektrodové a čtyřelektrodové.

2.5.1 Dvouelektrodové systémy

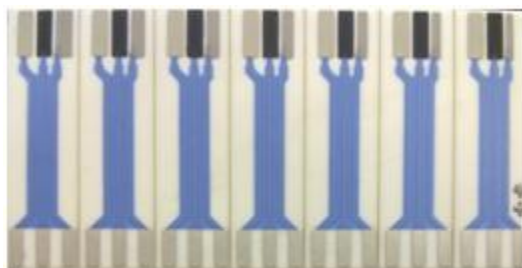
Dvouelektrodové systémy obsahují pouze dvě elektrody, referenční (RE) a pracovní (WE). Pomocí voltmetru je měřeno napětí mezi těmito elektrodami a pomocí ampérmetru proud. Ze schématu zapojení (viz obrázek 2.4) tohoto systému je ale jasné, že pracovní elektrodou musí procházet proud a tak je její potenciál nestálý a mění se stejně tak jako potenciál elektrody pracovní. Z tohoto důvodu je tento systém velice nepřesný a proto se od něj v dnešní době odstupuje. [16]



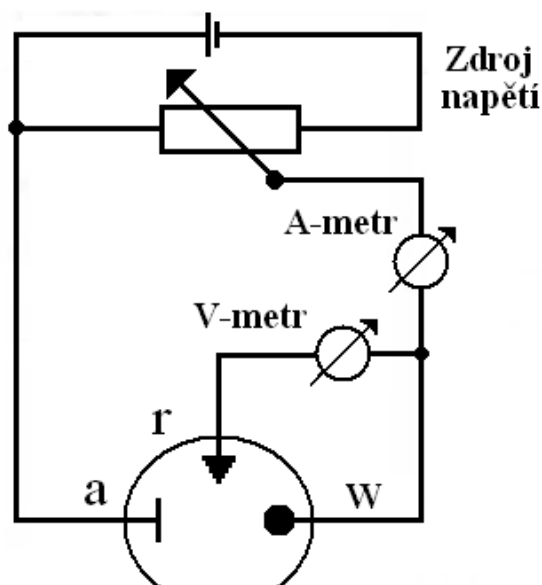
Obrázek 2.4: Schéma dvouelektrodrového uspořádání [16]

2.5.2 Tříelektrodrový systém

Tříelektrodrový systém je oproti systému dvouelektrodrovému doplněn ještě o další elektrodu, tzv. pomocnou (AE). Ta má za úkol odvádět proud z referenční elektrody a zamezit tak změně potenciálu na této elektrodě. Díky tomu je pak výsledné měření mnohem přesnější a toto zapojení je dnes v praxi hojně využíváno. Napětí se měří mezi elektrodou pracovní (viz obrázek 2.6) a elektrodou referenční. Proud prochází pouze přes elektrodu referenční a nemá tak vliv na měřené napětí. Tři elektrodrové systémy mohou být zapojeny v planárním uspořádání, kdy jsou elektrody rozmístěny v jedné rovině (viz obrázek 2.5) nebo neplanárním, kdy jsou elektrody umístěny naproti sobě. [16][22]



Obrázek 2.5: Tříelektrodrové planární uspořádání



Obrázek 2.6: Schéma tříelektrodeového uspořádání [16]

2.5.3 Pracovní elektroda

Pracovní elektroda má dokonale čistý povrch s přesně definovanými rozměry. Jednou z její nejdůležitějších vlastností je polarizovatelnost a elektrochemická stabilita v širokém rozsahu potenciálů. Aby této stability bylo docíleno, vyrábí se tato elektroda z kovů, jako jsou rtuť nebo zlato, nebo z různých forem uhlíku. S uhlíkovou elektrodou je možné pracovat i v oblasti kladných potenciálů, kde se elektroda rtuťová již rozpouští. Velikost a tvar povrchu plochy elektrody mají výsledný vliv na její voltametrickou charakteristiku. Podle velikosti jejich ploch dělíme pracovní elektrody na mikroelektrody s plochou menší než $100 \mu\text{m}^2$, kterými protéká proud v řádech nanoampérů, a na makroelektrody s plochou větší než $100 \mu\text{m}^2$, u kterých protékající proud dosahuje hodnot mikro až miliampérů. [29]

K výpočtu proudu, který elektrodou prochází, slouží tzv. Randles-Sevcikova rovnice (viz vztah 2.2). Probíhá-li měření při pokojové teplotě 25°C , pak má rovnice zjednodušený tvar zápisu (viz vztah 2.3). [30]

$$i_p = 0,4463 \times nFAC \times \sqrt{\left(\frac{nFvD}{RT}\right)} \quad (2.2)$$

$$i_p = (2.69 \times 10^5) \times AC\sqrt{n^3 Dv} \quad (2.3)$$

i_p = maximální proud [A]

n = počet vyměněných elektronů během redoxního děje [-]

A = povrch elektrody [cm^2]

F = Faradayova konstanta ($96485,3365 \text{ C.mol}^{-1}$)

D = difuzní koeficient [$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$]

C = koncentrace [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$]

v = rychlost průběhu měření [$\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$]

R = molární plynová konstanta ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)



Obrázek 2.7: Pracovní elektroda od firmy Metrohm používaná v praktické části

2.5.4 Referenční elektroda

K potenciálu referenční elektrody se vztahuje potenciál elektrody pracovní. Referenční elektroda bývá nejčastěji druhého druhu (kalomelová nebo argentochloridová) a je nepolarizovatelná. V případě tříelektrodeového zapojení přes ni neteče žádný proud a udržuje si tak konstantní hodnotu potenciálu. [23][26]



Obrázek 2.8: Referenční elektroda od firmy Metrohm používaná v praktické části

2.5.5 Pomocná elektroda

Úkolem pomocné elektrody, která se vyskytuje pouze u tří a více-elektrodeových systémů, je odvádět proud ze systému, aby tento proud neprocházel elektrodou referenční a neměnil tak její potenciál. Z důvodu vysokých proudů, které touto elektrodou procházejí, by měla být její aktivní plocha co největší a vyrobená z odolných materiálů, jako je například platina (viz obrázek 2.9). [27]



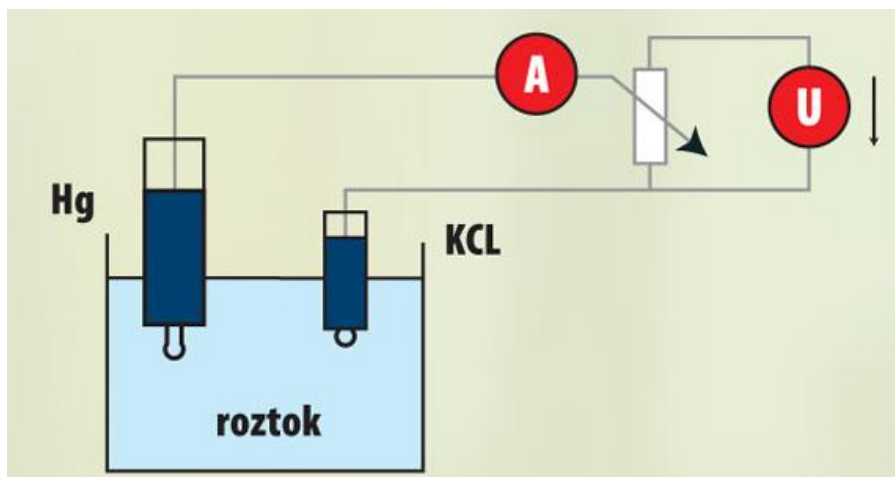
Obrázek 2.9: Pomocná platinová elektroda od firmy Metrohm používaná v praktické části

3 Elektroanalytické metody měření

Elektroanalytická chemie je definována jako část analytické chemie, která ke stanovení látek využívá elektrochemických principů. Zabývá se procesy, probíhající na rozhraní elektrod a elektrolytu (jedná se o roztok nebo taveninu, která vede elektrický proud). Elektroanalytické metody patří k nejcitlivějším způsobům analytických měření, mají nízké náklady a relativně vysokou přesnost. [16][17]

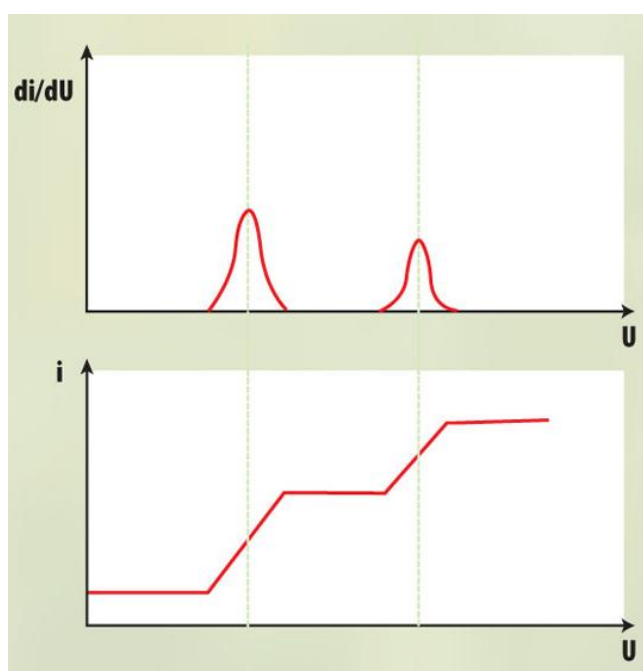
3.1 Polarografie

Polarografie slouží k určování výskytu a koncentrace látek v roztocích. Na dvojici elektrod ponořených v roztoku je přivedeno napětí a zkoumá se proud, který mezi těmito elektrodami prochází, zároveň také dochází v roztoku k elektrolýze. Jako pracovní elektroda (katoda) se v tomto případě používá rtuťová kapková elektroda (viz obrázek 3.4). Na povrchu kapky rtuti vzniká elektrická dvojvrstva a při zvyšování napětí mezi elektrodami dochází k vylučování určitých iontů na katodě a tím roste proud, který obvodem protéká. Na výsledných křivkách se objevují tzv. polarografické vlny (viz obrázek 3.2), kdy jejich poloha vždy charakterizuje látku obsaženou v roztoku. Velikost nárůstu proudu určuje koncentraci příslušné látky. Do roztoku se přidává také kyselina (např. KCL) aby se vodivost roztoku zvýšila. [31][32][33]

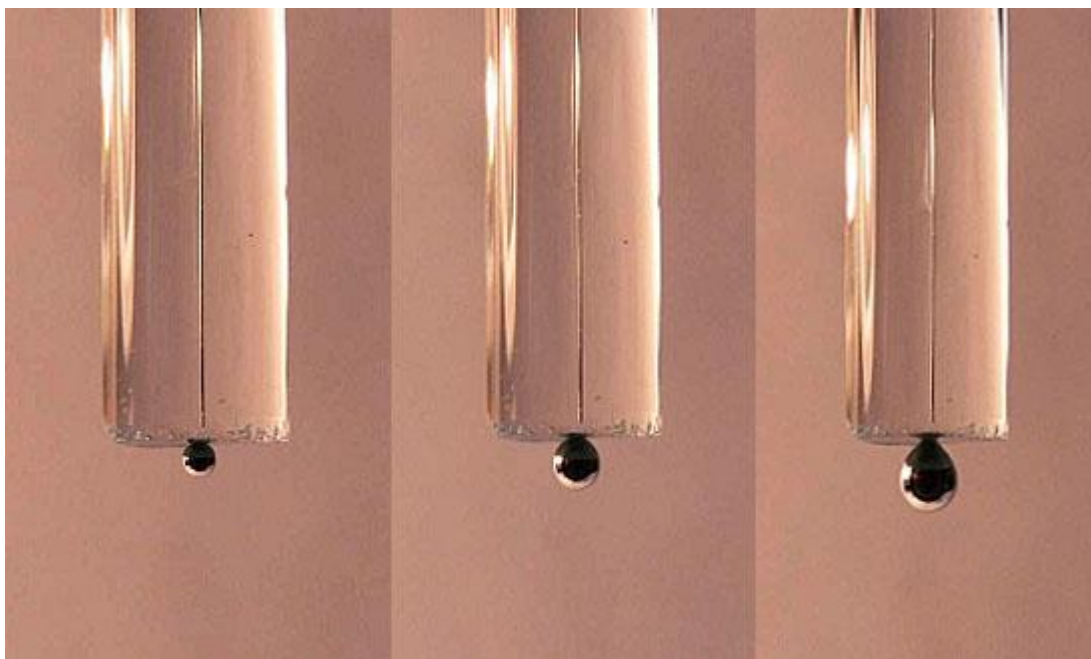


Obrázek 3.1: Jednoduché schéma polarografu [32]

Výhoda polarografie spočívá hlavně v neustálém obnovování rtuťové kapkové elektrody (viz obrázek 3.3), na které se v průběhu elektrolýzy hromadí vyloučené ionty, nevýhoda pak v toxicitě použité rtuti. Elektroda se zachovává stále čistý povrch nezávisle na předchozí polarizaci a tím je možné dosáhnout vysoce přesných výsledků i po několikanásobném měření. Tato elektroda také umožňuje měření v širokém spektru potenciálů a to až od -2,6 V do +0,4 V. Nižší hodnota napětí být nemůže z důvodu rozkladu vody, vyšší pak z důvodu rozkladu rtuťové elektrody. [31][32][33]



Obrázek 3.2: Polarografické vlny [32]



Obrázek 3.3: Rostoucí rtuťová kapka u rtuťové kapkové elektrody [34]



Obrázek 3.4: Rtuťová elektroda s klepátkem [34]

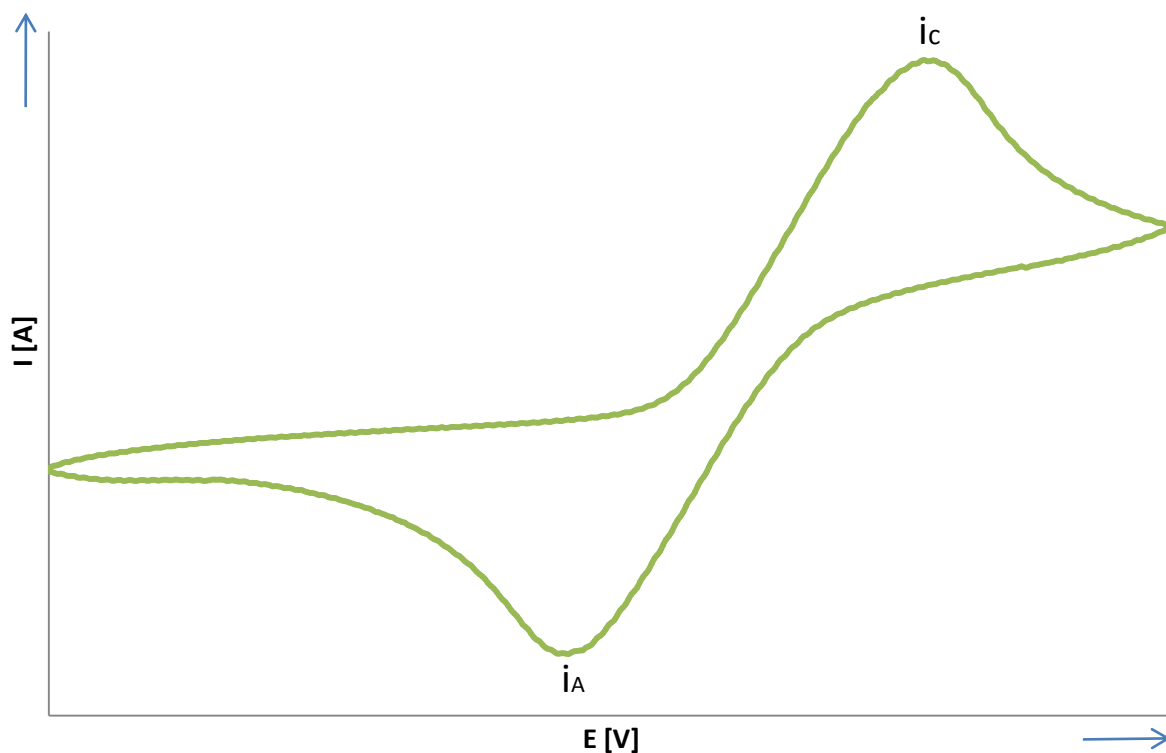
3.2 Voltametrie

Voltametrie (přesněji volt-amperometrie) je odvozená od polarografie a patří k nejrozšířenějším elektrochemickým metodám z důvodu možnosti použít jinou pracovní elektrodu, než je elektroda rtuťová, která je vysoce toxická. Používají se elektrody rtuťové, zlaté, platinové nebo uhlíkové. Na pracovní elektrodu je přivedeno napětí a zkoumá se proudová odezva v závislosti na potenciálu. Používá se především v analytické chemii ale také ve výzkumu oxidačních či redukčních vlastností organických a anorganických látek. Velmi důležitým parametrem u voltametrie je rychlost polarizace, která se dá měnit v širokém rozsahu hodnot od 0,01 V/s. [35][36]

3.2.1 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie je jednou z více metod odvozených od polarografie, patří do skupiny potenciodynamických experimentálních metod, které se v poslední době v poslední době velice rozšiřují. Cyklická voltametrie zkoumá roztok, který je podrobený potenciálu vloženému na elektrody. Potenciál se lineárně zvyšuje od počátečního (initial) ke „zlomovému“ potenciálu, mluvíme o tzv. dopředném (forward) scanu. Po dosažení této potenciálové hodnoty je potenciál snižován až ke konečnému potenciálu (final), jedná se o tzv. zpětný (reverse) scan. Tento konečný potenciál bývá zpravidla shodný s potenciálem počátečním. Dopředný a zpětný scan tvoří jeden cyklus. Základními nastavovanými parametry u této metody jsou meze a rychlost změny potenciálu, tzv. scan rate. Ovlivňovat lze také vlastnosti elektrolytu, měnit jeho teplotu či koncentraci elektroaktivní látky. Výstupem měření je tzv. voltamogram (viz obrázek 3.5) zobrazující závislost anodického i katodického proudu protékajícím soustavou na potenciálu. V dnešní době se používá především tříelektrodových systémů (viz kapitola 2.5.2). [37][38]

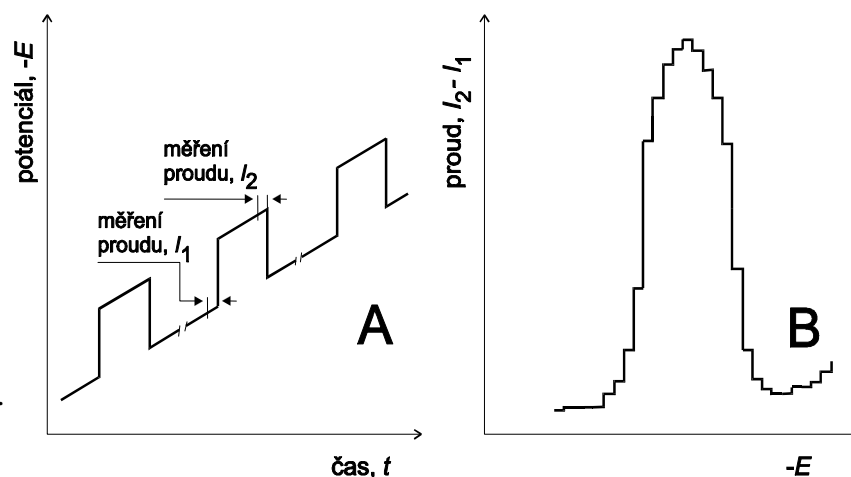
Nutnou podmínkou cyklické voltametrie je kromě zkoumané látky také přítomnost pomocného (indiferentního) elektrolytu. Používá se obvykle vodné prostředí s přidanou vhodnou solí, např. KCl, KNO₃ nebo pufr. Výhoda cyklické voltametrie tkví v tom, že při zpětném scanu je možné reoxidovat, či znovu redukovat produkt, který vznikl během dopředného scanu. [37]



Obrázek 3.5: Odečítání proudových píků (voltamogram) [38]

3.2.2 Diferenční pulzní voltametrie

U této metody se lineárně s časem mění potenciál a na tento potenciál se vkládají impulsy o amplitudě 10 až 100 mV s dobou trvání řádově desítky milisekund (viz obrázek 3.6A). Měří se hodnota proudu na počátku tohoto impulsu a na jeho konci, rozdíl těchto hodnot potom odpovídá proudové odezvě senzoru (viz obrázek 3.6B). Jedná se o jednu z nejcitlivějších voltametrických metod, kdy můžeme detekovat koncentraci analytu o hodnotách přibližně $10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$. Zavedením tzv. akumulčního kroku E_{cond} (potenciál je udržován na zadané hodnotě po stanovenou dobu) je možné detekovat koncentraci až $10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$. [16]



Obrázek 3.6: Potenciálová (A) a proudová (B) odezva při použití diferenční pulzní voltametrie [16]

3.3 Amperometrie

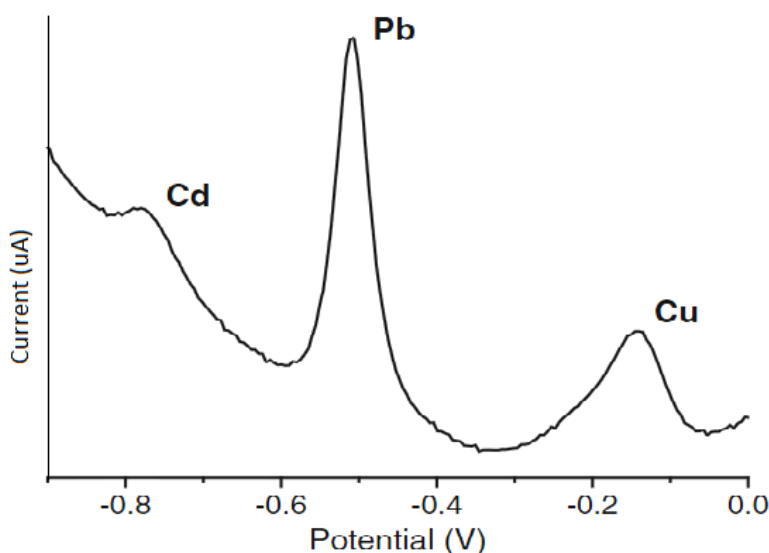
Amperometrie je metoda, která byla odvozena od voltametrie. Na rozdíl od u voltametrie, kde je měněn potenciál pracovní elektrody, je zde její potenciál neměnný. Jeho hodnota se volí tak, aby elektrodou protékal tzv. limitní proud. Poté se měří změny proudu mezi elektrodami při stálém napětí v závislosti na koncentraci měřeného analytu. Amperometrie se používá především pro detekci látek v proudících kapalinách, pro detekci plyných látek nebo pro amperometrické senzory (stanovení glukózy v krvi). [39]

4 Těžké kovy

Těžké kovy jsou kovy, které mají hustotu vyšší než 5 g.cm^{-3} a v určitém množství (například železo obsahuje v určité míře každý živý organismus) působí toxicky na živé organismy. Patří sem například železo, měď, chrom, zinek, nikl, kadmium, olovo nebo rtuť, ale také prvky, které takto vysokou hustotu nemají a přesto jsou pro lidský organismus toxické, jako například berylium, hliník, baryum, arsen, selen či chlor nebo síra. [40][41][42]

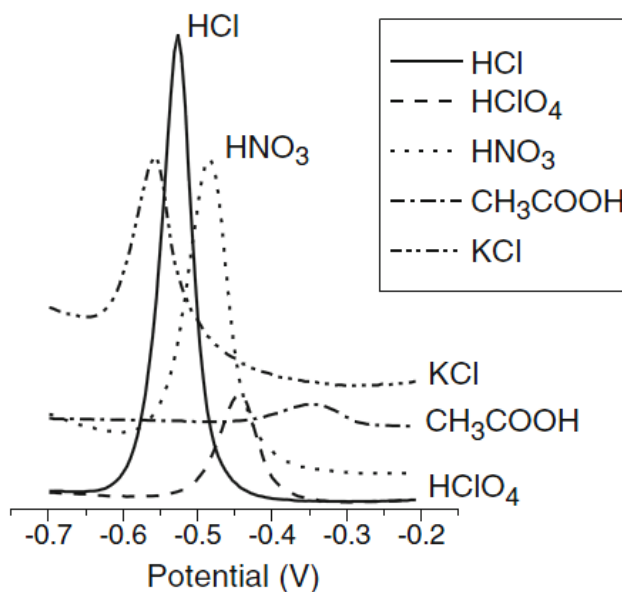
Zdroji těžkých kovů jsou především zvětrávané horniny daných prvků a důsledkem toho jejich průnik do půd. Nacházejí se však také v zemské atmosféře, kam se dostávají antropogenními činnostmi ve formách aerosolu či popílku, v tomto případě se jedná hlavně o olovo, kadmium, arsen či chlor. [40]

Jednou z používaných a relativně přesných metod, jak těžké kovy v roztocích detekovat, je například diferenční pulzní voltametrie (viz obrázek 4.1). Pracovní elektroda je v této práci použita uhlíková, která se vyznačuje snadnou přípravou, atraktivní charakteristikou, snadno oplachovatelnou plochou a malým šumem. Při detekci kadmia, olova a mědi se nastaví potenciálový rozsah od -1 V do 0 V a zkoumá se proudová odezva, která se zvyšující se koncentrací iontů kovů v roztoku roste. Proudový pík u kadmia se pohybuje kolem potenciálu -0,8 V, u olova kolem -0,5 V a u mědi kolem -0,2 V. [43]



Obrázek 4.1: Příklad voltamogramu, detekováno kadmium, olovo a měď [43]

Jak je vidět na obrázku 4.2, tvar, velikost a poloha výsledného píku závisí také na elektrolytu, ve kterém analýza probíhá. Nejvyšší proudové odezvy je možné dosáhnout použitím roztoku HCl, naopak nejmenší v roztoku kyseliny octové CH_3COOH . [43]



Obrázek 4.2: Vliv elektrolytu (obsahující Pb^{2+}) na tvar, velikost a polohu proudového píku [43]

4.1 Olovo

Olovo se do potravního řetězce dostává z obalových materiálů, v malém množství z nátěrových látek, případně spalováním fosilních paliv. Nejvíce však olovem znečišťuje životní prostředí doprava, potažmo dopravní prostředky. U zemědělské půdy jsou naměřené hodnoty obvykle kolem 10 mg.kg^{-1} , avšak například v listech stromů může u frekventovaných silnic dosahovat koncentrace až hodnot 700 mg.kg^{-1} . [42]

Při chronické otravě olovem výrazně klesá hladina hemoglobinu v krvi, hovoříme o chudokrevnosti. Dále se olovo kumuluje v játrech a ledvinách, poškozuje kardiovaskulární systém a při dlouhodobému působení olova se kumuluje v kostech a může dojít až k ochrnutí končetin. [42]

Limity pro pitnou vodu obecně stanovuje vyhláška Ministerstva zdravotnictví České Republiky č. 252/2004 Sb. U olova je limitní množství v pitné vodě **25 $\mu\text{g.l}^{-1}$** , v odpadních vodách vypouštěných elektrotechnickým průmyslem pak **500 $\mu\text{g.l}^{-1}$** . [41][46][46]

4.2 Kadmiium

Kadmium je dalším ze zástupců těžkých kovů. Hlavními zdroji znečištění kadmii jsou především těžby rud zinku a železa, spalování fosilních paliv a výroba plastů. Závažným zdrojem jsou také neekologicky zlikvidované akumulátorové baterie. [42]

Při vysoké dávce kadmia jsou nejvíce v lidském těle zasaženy ledviny, kde se kadmium kumuluje a také játra. Největším problémem kadmia je jeho dlouhá doba biologického poločasu a to 10-30 let (biologický poločas je doba, za kterou je z organismu vyloučena polovina vstřebené látky). Kadmium má na organismus také karcinogenní účinky. [42]

Limity pro pitnou vodu obecně stanovuje vyhláška MZ ČR č. 252/2004 Sb. U kadmia je limitní množství v pitné vodě **5 $\mu\text{g.l}^{-1}$** , v odpadních vodách vznikajících při výrobě galvanických článků pak **200 $\mu\text{g.l}^{-1}$** [41][46]

4.3 Měď

Měď patří mezi těžké kovy a zároveň mezi velmi důležité esenciální prvky v organismech, které se podílejí na metabolických pochodech, vytváření krevní hmoty a ovlivňování nervového systému. [45]

Za normálních podmínek je v lidském těle přítomno přibližně 100 mg mědi a doporučená denní dávka je 1 mg. V případě požití současně alespoň 250 mg mědi se z ní stává jed a je pro organismus nebezpečná. Nastává poškození jater, třes nebo demence. Předávkování mědi je však velmi vzácné a nastává například při zvýšené konzumaci potravin se značným obsahem mědi. [45]

Limity pro pitnou vodu obecně stanovuje vyhláška MZ ČR č. 252/2004 Sb. U kadmia je limitní množství v pitné vodě **1000 $\mu\text{g.l}^{-1}$** . [46]

5 Praktická část

Cílem praktické části bylo určit aktivní povrchy všech pracovních elektrod pomocí cyklické voltametrie a detekovat ionty těžkých kovů olova, kadmia a mědi v roztoku pomocí diferenční pulzní voltametrie. Z měření se dále měla zjistit nejmenší možná koncentrace, kdy je senzor schopen detekovat přítomnost těžkého kovu v roztoku a porovnat ji s hygienickými limity platnými v České Republice.

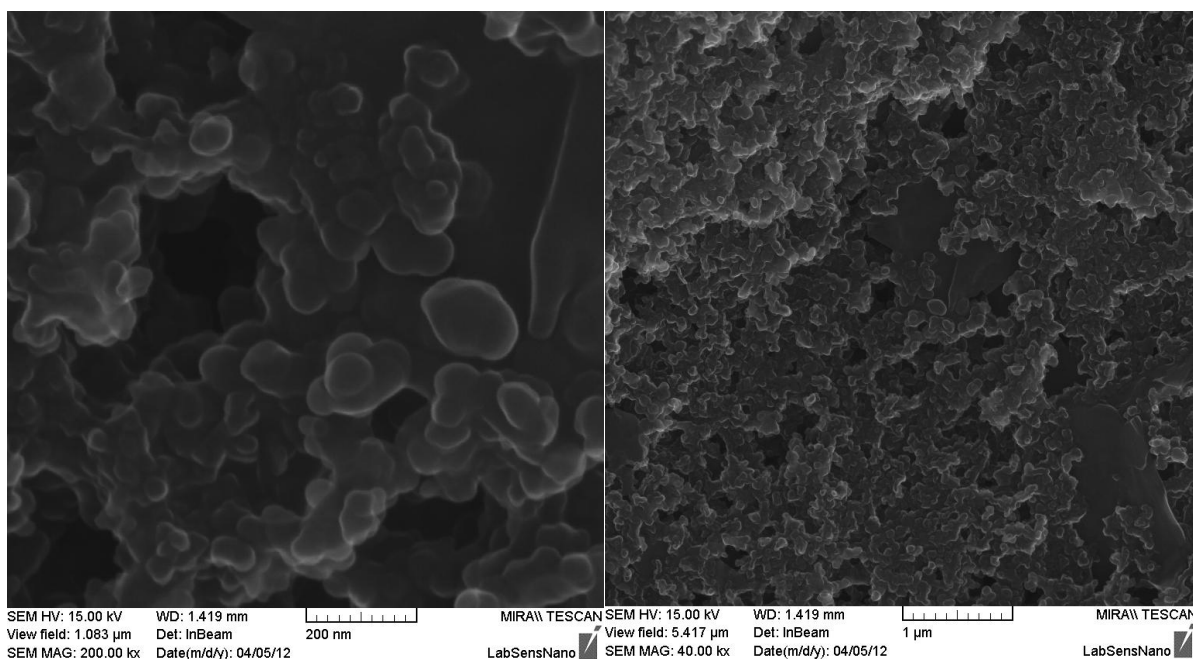
5.1 Výroba elektrod

5.1.1 Tištěná uhlíková elektroda

Tištěná uhlíková pracovní elektroda byla vyrobena tlustovrstvou technologií pomocí sítotisku. Na keramický substrát byla nejprve natištěna cermetová pasta ESL 9562-G obsahující částice stříbra, paladia a platiny, která sloužila jako vodivý kontakt a poté byla překryta izolační pastou ESL 4917. Samotná plocha pracovní elektrody byla vyrobena použitím polymerní uhlíkové tlustovrstvé pasty DuPont BQ221. Průměr elektrody činí 2,4 mm.



Obrázek 5.1: Tištěná uhlíková elektroda

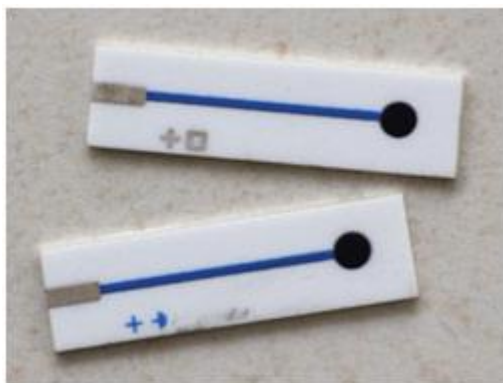


Obrázek 5.2: SEM analýza aktivního povrchu tištěné uhlíkové elektrody

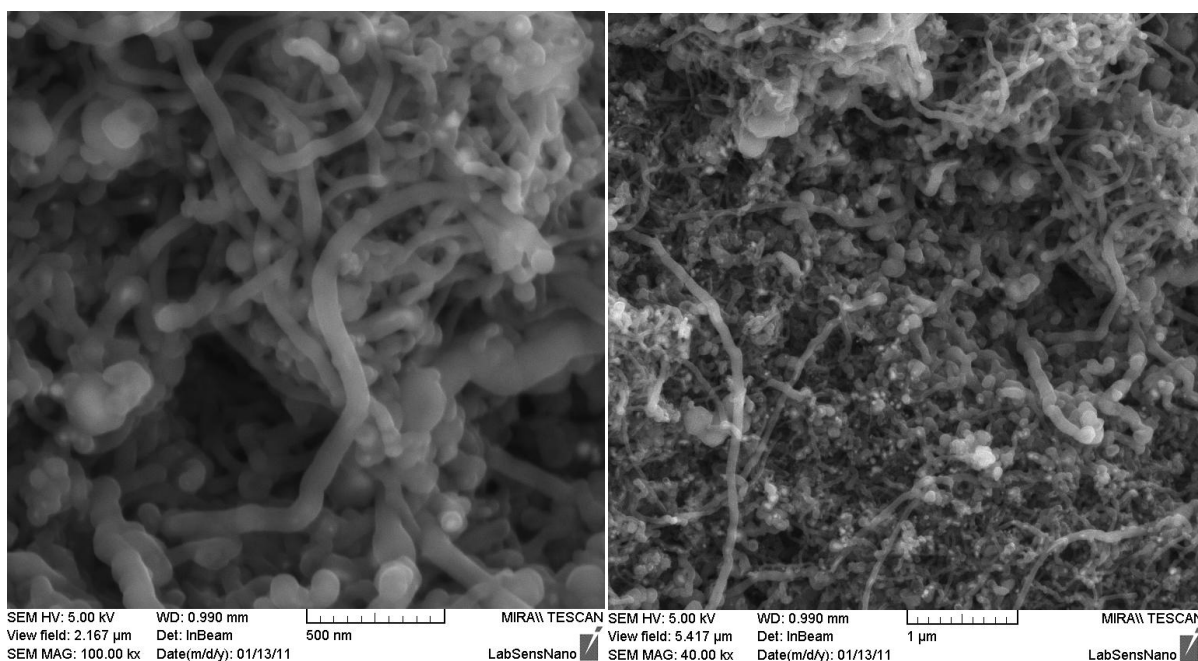
Ze SEM analýzy (viz. obrázek 5.2) je patrné, že povrch pracovní elektrody je tvořen nehomogenní vrstvou s porézní strukturou.

5.1.2 CNTs stříkaná uhlíková elektroda

Substrát pracovní elektrody byl vyroben tlustovrstvou technologií na korundovém substrátu stejně jako v případě tištěné uhlíkové elektrody. Aktivní materiál elektrody byl realizován pomocí stříkací pistole na natištěnou stříbrnou pastu ESL 9562-G jako nanokompozit rozdispergovaných uhlíkových nanotubic a organického pojiva. Průměr elektrody je 2,4 mm.



Obrázek 5.3: Stříkaná uhlíková elektroda [49]

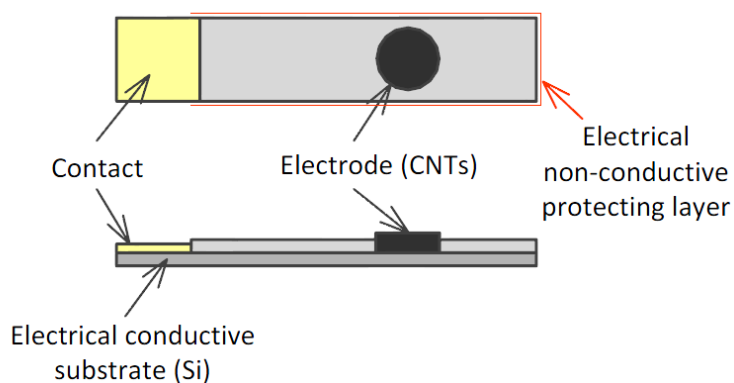


Obrázek 5.4: SEM analýza aktivního povrchu CNTs stříkané uhlíkové elektrody

Na SEM analýze povrchu CNTs stříkané uhlíkové elektrody (viz. obrázek 5.4) je vidět vysoká poréznost uhlíkové struktury. Tato poréznost povrchu zvětšuje jeho aktivní plochu, což bylo dokázáno měřením v kapitole 5.4.

5.1.3 Křemíková elektroda s přímo rostlými CNTs

Elektrodové substráty byly připraveny na křemíkovém substrátu pomocí litografie a tenkovrstvé technologie. Základem pro křemíkové mikroelektrody je monokrystalický křemíkový wafer typu N s orientací $\langle 100 \rangle$ s tloušťkou 525 μm . Jako dielektrická vrstva sloužila vrstva termického oxidu křemičitého o tloušťce 1,5 μm . Aktivní povrch elektrody tvořený MWCNTs (vícestěnné uhlíkové nanotrubičky) byl realizován pomocí termální chemické depozice, která probíhala při teplotě 800 $^{\circ}\text{C}$ za přítomnosti plynů Ar a C_2H_2 po dobu 20 minut. Katalyzátorem byla 5nm vrstva Fe, která byla napařena na 300nm vrstvě Ta (zajišťuje lepší adhezi deponovaných MWCNTs). Po ochlazení byly elektrody po okrajích zaizolovány pomocí polymethylmetakrylátu (PMMA). Průměr elektrody je 3 mm. [47]

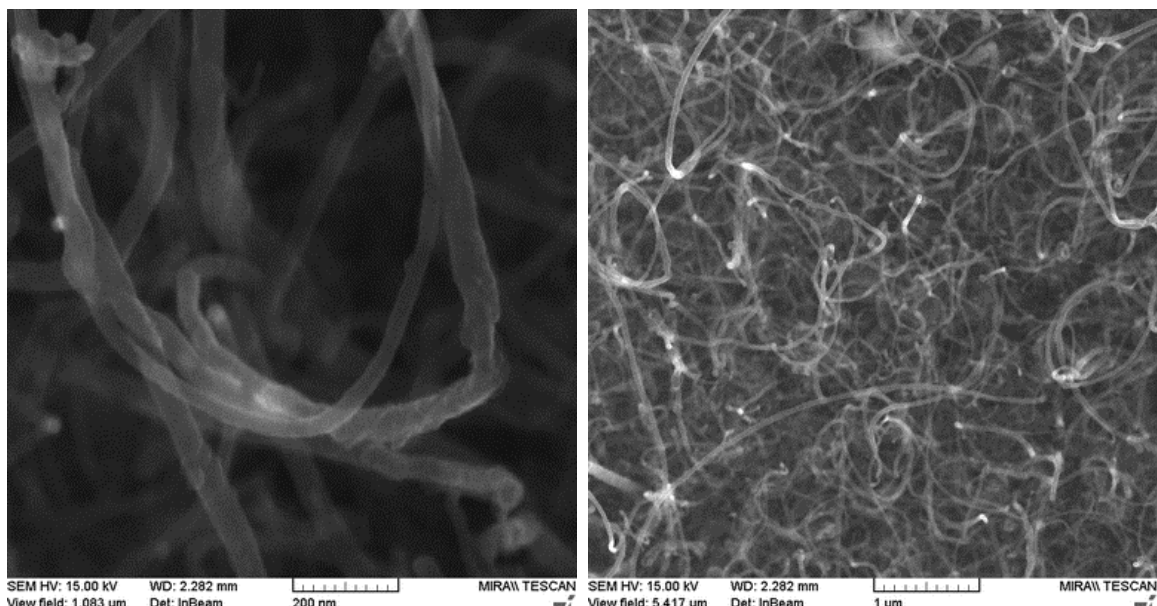


Obrázek 5.5: Schéma pracovní křemíkové elektrody s přímo rostlými CNTs [47]



Obrázek 5.6: Křemíková elektroda s přímo rostlými CNTs [48]

Vyrobená elektroda byla podrobena optické analýze na rastrovacím elektronovém mikroskopu (Tescan LMU MIRA II). Výsledek analýzy při zvětšení 200 000 je vidět na obrázku 5.7 (vlevo), při zvětšení 40 000 pak na obrázku 5.7 (vpravo). Z něj je patrné, že se podařilo vytvořit homogenní vrstvu vertikálně uspořádaných MWCNTs, jejichž konce nekontrolovaně vyčnívají nad povrch.



Obrázek 5.7: SEM analýza aktivního povrchu MWCNTs elektrody [47]

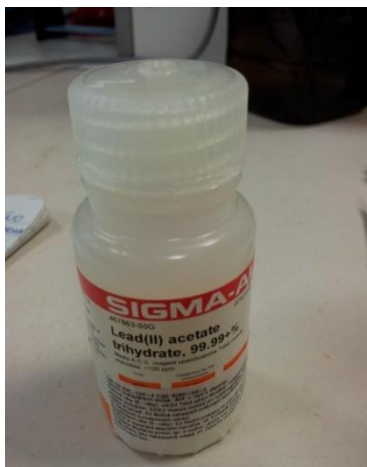
5.2 Příprava roztoků

V prvním kroku proběhla příprava roztoků s kationty těžkých kovů Pb^{2+} , Cd^{2+} a Cu^{2+} . Cílem bylo připravit 25 ml 10mM roztoku s kationty olova, 25 ml 10mM roztoku s kationty kadmia a 50 ml 10mM roztoku s kationty mědi.

Roztok obsahující olovnaté kationty byl připraven smícháním $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ s relativní molekulovou hmotností $M_r = 379,33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 25 ml deionizované redestilované vody (odčerpána z Direct-Q Water Purification Systém, Milipore). Hmotnost $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, který byl smíchán s vodou, je vypočítána pomocí vztahu 5.1.

$$c = \frac{n}{V}; n = \frac{m}{M_r} \rightarrow m = c \times M_r \times V \quad (5.1)$$

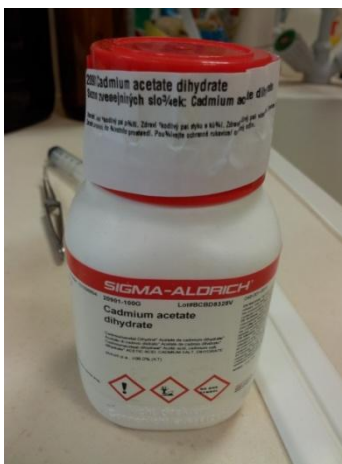
$$\begin{aligned} m &= 0,01 \times 379,33 \times 0,025 \\ &= 0,0948 \text{ g} \end{aligned}$$



Obrázek 5.8: $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Roztok obsahující kadmnaté kationty byl připraven smícháním $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ s relativní molekulovou hmotností $M_r = 266,53 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 25 ml deionizované redestilované vody (odčerpána z Direct-Q Water Purification Systém, Milipore). Hmotnost $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, který byl smíchán s vodou, je vypočítána pomocí vztahu 5.1.

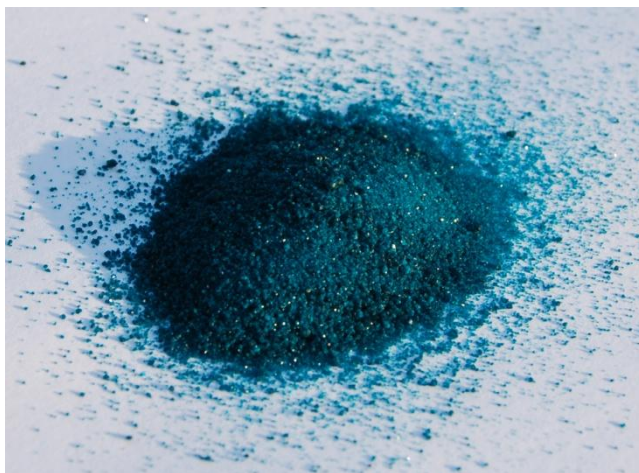
$$m = 0,01 \times 266,53 \times 0,025 \\ = 0,0666 \text{ g}$$



Obrázek 5.9: $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Roztok obsahující měďnaté kationty byl připraven smícháním $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ s relativní molekulovou hmotností $M_r = 199,65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 50 ml deionizované redestilované vody (odčerpána z Direct-Q Water Purification Systém, Milipore). Hmotnost $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, který byl smíchán s vodou, je vypočítána pomocí vztahu 5.1.

$$m = 0,01 \times 199,65 \times 0,050 = 0,0998 \text{ g}$$



Obrázek 5.10: $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Jako elektrolyt bylo vždy použito 10 ml 0,2M acetátového pufru. V první fázi jeho přípravy proběhlo smíchání 3,82 g otanu sodného CH_3COONa s 200 ml deionizované redestilované vody. V dalším kroku bylo smícháno 1,133 ml kyseliny octové CH_3COOH se 100 ml deionizované redestilované vody. Z tohoto roztoku pak bylo odebráno 84 ml a toto množství bylo smícháno s 200 ml roztoku s octanem sodným. Výsledné pH prvního namíchaného pufru bylo změřeno 5,39 a druhého 5,28.

Při zkoumání aktivního povrchu elektrod byl použit 50mM roztok ferrokyanidu draselného $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ smíchaného s ferrikyanidem draselným $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ smíchaných v poměru 1:1 s 0,1M roztokem chloridu draselného KCl .

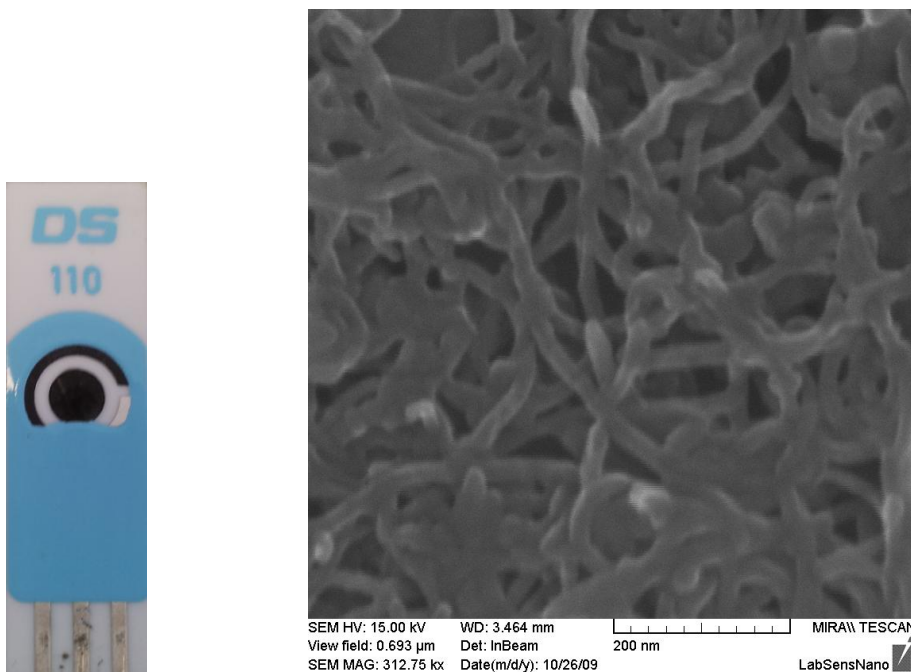
5.3 Měřicí pracoviště

K měření bylo použito potenciostatu PalmSens (viz obrázek 5.11), který byl připojený k PC a ovládán přes program PStrace 2.3.



Obrázek 5.11: Potenciostat PalmSens

Použitý tříelektrodový systém byl tvořen platinovou pomocnou elektrodou 6.0343.000 a dále referenční argento-chloridovou elektrodou 6.0726.100, obě vyrobené firmou Metrohm. Jako pracovní elektroda byla použita glassy carbon elektroda 6.1241.060 od firmy Metrohm, tištěná elektroda s uhlíkovými nanotrubicemi (CNTs) od firmy Dropsens, stříkaná uhlíková elektroda na tlusté vrstvě, rostlé CNTs elektrody na křemíku a elektroda s natisklou tlustovrstvou uhlíkovou pastou (viz. kapitola 5.1)



Obrázek 5.12: Tištěná CNTs elektroda od firmy Dropsens (vlevo) a SEM analýza jejího povrchu (vpravo)

5.4 Stanovení aktivního povrchu elektrod

5.4.1 Měření aktivního povrchu

Aktivní povrch pracovních elektrod se liší od povrchu geometrického, který stanoví výrobce elektrody. Důvodem je vysoká poréznost a nerovnost povrchu, který má za následek zvětšení aktivní plochy elektrody. Naopak vlivem opotřebení či mechanického poškození plochy elektrody může dojít ke zmenšování aktivního povrchu a tím ke zmenšování proudové odezvy.

Stanovení aktivního povrchu elektrody pomocí cyklické voltametrie v 50mM roztoku ferrokyanidu draselného $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ smíchaného s ferrikyanidem draselným $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ smíchaných v poměru 1:1 s 0,1M roztokem chloridu draselného KCl probíhalo s nastaveným rozsahem potenciálu od -1 V do 1 V. Parametr scan rate byl nastavován na hodnoty $0,05 \text{ V.s}^{-1}$, $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ a $0,2 \text{ V.s}^{-1}$ a počet cyklů na hodnotu 5. Cyklování začínalo na potenciálu -1 V a povrch byl poté vypočítáván pomocí Randles-Sevcikovy rovnice (viz kapitola 2.5.3) jako průměr hodnot z anodického i katodického proudového píku a ze všech nastavených scan rate parametrů. Ostatní konstanty v rovnici byly dosazeny následovně:

$$\begin{aligned}n &= 1, \\F &= 96485,3365 \text{ C.mol}^{-1}, \\C &= 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}, \\v &= 0,01 \text{ V.s}^{-1}, \\R &= 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}, \\T &= 298,15 \text{ K}, \\DA &= 6,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}, \\DC &= 7,62 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}.\end{aligned}$$

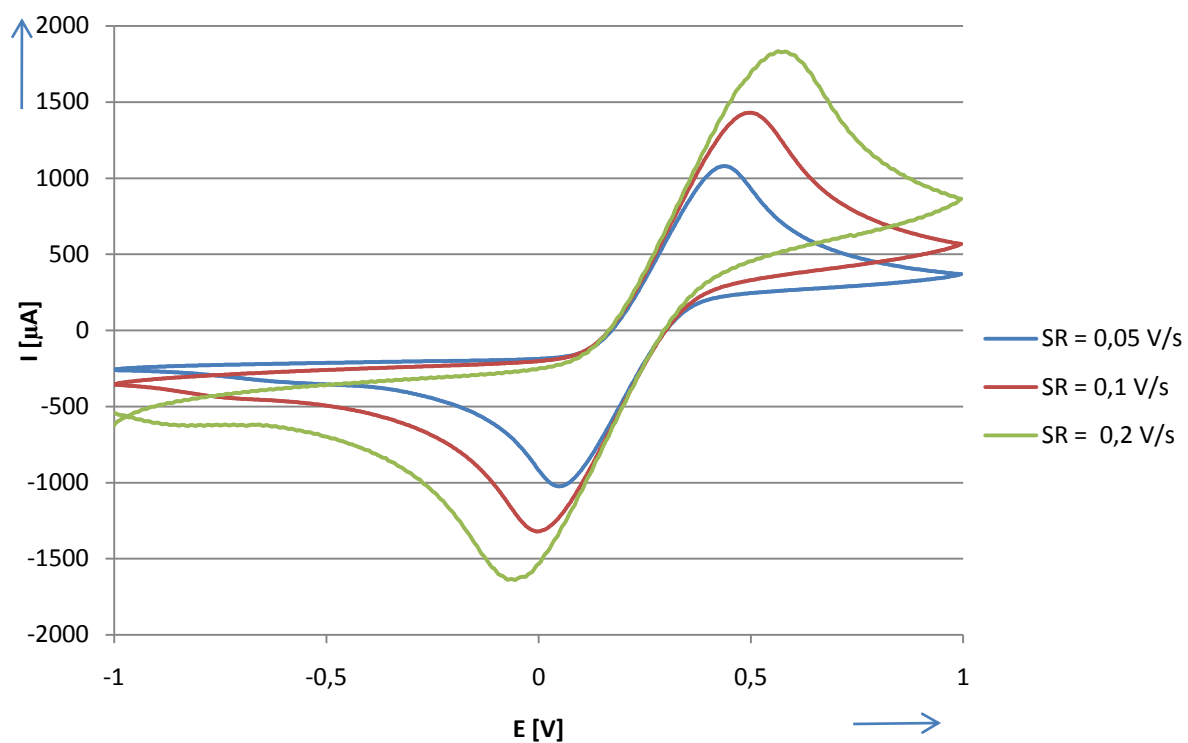
Průběh měření u uhlíkové pracovní elektrody Dropsens je zobrazena na obrázku č. 5.13. Přehled geometrických povrchů a aktivních povrchů je obsažen v tabulce 5.1. Průměr všech hodnot povrchů elektrod obsahuje tabulka 5.2, ve které je také vypočítána konstanta k , jakožto poměr vypočítaného povrchu dané elektrody k povrchu elektrody rostlé. Jako referenční elektroda je brána elektroda č. 1 s rostlými CNTs. Důvodem zavedení této konstanty je možnost porovnání proudové odezvy všech měřených elektrod na stejně velké aktivní ploše.

Tabulka 5.1: Tabulka naměřených hodnot katodického a anodického proudu a vypočítaných hodnot aktivní plochy elektrod pro různé hodnoty parametru scan rate

Scan rate = 0,05 V				
Elektroda	i_{p+} [μ A]	i_{p-} [μ A]	A[mm ²]	A[mm ²]
Rostlá č.4	521	478	6,276	6,234
Rostlá č.1	868	772	10,455	10,068
Rostlá č.3	822	765	9,901	9,977
Rostlá č.5	1092	1003	13,153	13,081
Rostlá č.2	558	485	6,721	6,325
Glassy carbon	318	303	3,830	3,952
Dropsens	1084	1024	13,057	13,355
Tisknutá	391	342	4,710	4,460
Stříkaná	614	531	7,396	6,925

Scan rate = 0,1 V				
Elektroda	i_{p+} [μ A]	i_{p-} [μ A]	A[mm ²]	A[mm ²]
Rostlá č.4	697	570	5,937	5,256
Rostlá č.1	1195	1110	10,178	10,236
Rostlá č.3	1180	1111	10,050	10,246
Rostlá č.5	1457	1280	12,410	11,804
Rostlá č.2	730	672	6,218	6,197
Glassy carbon	430	378	3,662	3,486
Dropsens	1430	1321	12,180	12,182
Tisknutá	570	448	4,855	4,131
Stříkaná	1025	861	8,730	7,940

Scan rate = 0,2 V				
Elektroda	i_{p+} [μ A]	i_{p-} [μ A]	A[mm ²]	A[mm ²]
Rostlá č.4	990	779	5,962	5,080
Rostlá č.1	1594	1470	9,600	9,586
Rostlá č.3	1585	1500	9,546	9,781
Rostlá č.5	1720	1600	10,359	10,433
Rostlá č.2	936	849	5,637	5,536
Glassy carbon	567	471	3,415	3,071
Dropsens	1833	1671	11,039	10,896
Tisknutá	823	595	4,957	3,880
Stříkaná	1336	1209	8,046	7,884



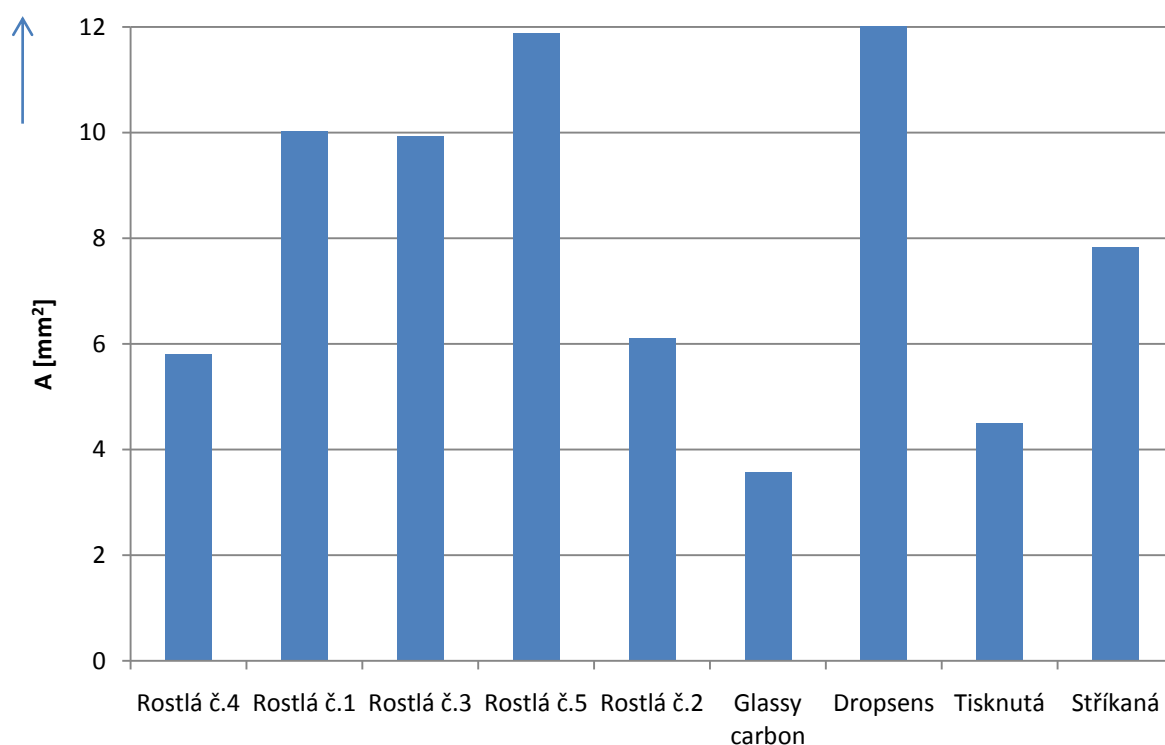
Obrázek 5.13: Graf závislosti proudové odezvy na potenciálu pracovní uhlíkové elektrody Dropsens

Tabulka 5.2: Tabulka geometrických a aktivních povrchů elektrod

Elektroda	$A_{\text{geometrický}} [\text{mm}^2]$	$A_{\text{aktivní}} [\text{mm}^2]$	$k (A_0/A)$
Rostlá č.4	7,069	5,791	0,578
Rostlá č.1	7,069	10,021	1,000
Rostlá č.3	7,069	9,917	0,990
Rostlá č.5	7,069	11,873	1,185
Rostlá č.2	7,069	6,106	0,609
Glassy carbon	3,141	3,569	0,356
Dropsens	12,566	12,118	1,209
Tisknutá	4,524	4,499	0,449
Stříkaná	4,524	7,820	0,780

5.4.2 Shrnutí výsledků

Z naměřených (viz tabulka 5.1) a vypočítaných hodnot (viz tabulka 5.2) je patrné, že největší aktivní plochou disponuje tištěná elektroda s CNTs od firmy Dropsens a elektroda s rostlými CNTs na křemíku. U elektrody rostlé byla vypočítána hodnota povrchu $A = 11,873 \text{ mm}^2$, u elektrody Dropsens pak byla aktivní plocha $A = 12,188 \text{ mm}^2$. Nejmenší aktivní plocha byla vypočítána u elektrody glassy carbon $A = 3,569 \text{ mm}^2$ a u elektrody stříkané $A = 4,499 \text{ mm}^2$. Graficky porovnané aktivní povrchy všech měřených elektrod jsou zobrazeny na obrázku č. 5.14.



Obrázek 5.14: Grafické porovnání aktivních povrchů elektrod

5.5 Detekce iontů olova

Do 10 ml 0,2M acetátového pufru bylo přidáváno pomocí stříčky malé množství připraveného 10mM roztoku obsahujícího olovnaté kationty. Za použití diferenční pulzní voltametrie byla sledována proudová odezva senzoru, který tyto ionty ve výsledném roztoku detekoval. Naměřené hodnoty proudových píků byly následně vynásobeny konstantou k (viz. Kapitola 5.4.1).

Detekce probíhala mezi potenciály -1 V a 0 V. Parametr scan rate byl nastaven na hodnotu $0,02 \text{ V.s}^{-1}$, pulsní doba t_{pulse} na 0,05 s a akumulční čas t_{cond} na hodnotu 45 s při potenciálu $E_{\text{cond}} = -1 \text{ V}$. V tabulce 5.3 jsou shrnuty výsledky měření pro všechny měřené elektrody a jejich následné grafické zobrazení na obrázku č. 5.16.

5.5.1 Výpočet koncentrace olova v roztoku a měření

Pro výpočet koncentrace iontů olova v roztoku se vycházelo ze základního vztahu 5.2.

$$c_1 \times V_1 + c_2 \times V_2 = c \times V \quad (5.2)$$

c_1 = molární koncentrace olova v pufru [g.mol^{-1}]

c_2 = molární koncentrace olova v koncentrátu [g.mol^{-1}]

c = výsledná koncentrace [g.mol^{-1}]

V_1 = objem pufru [l]

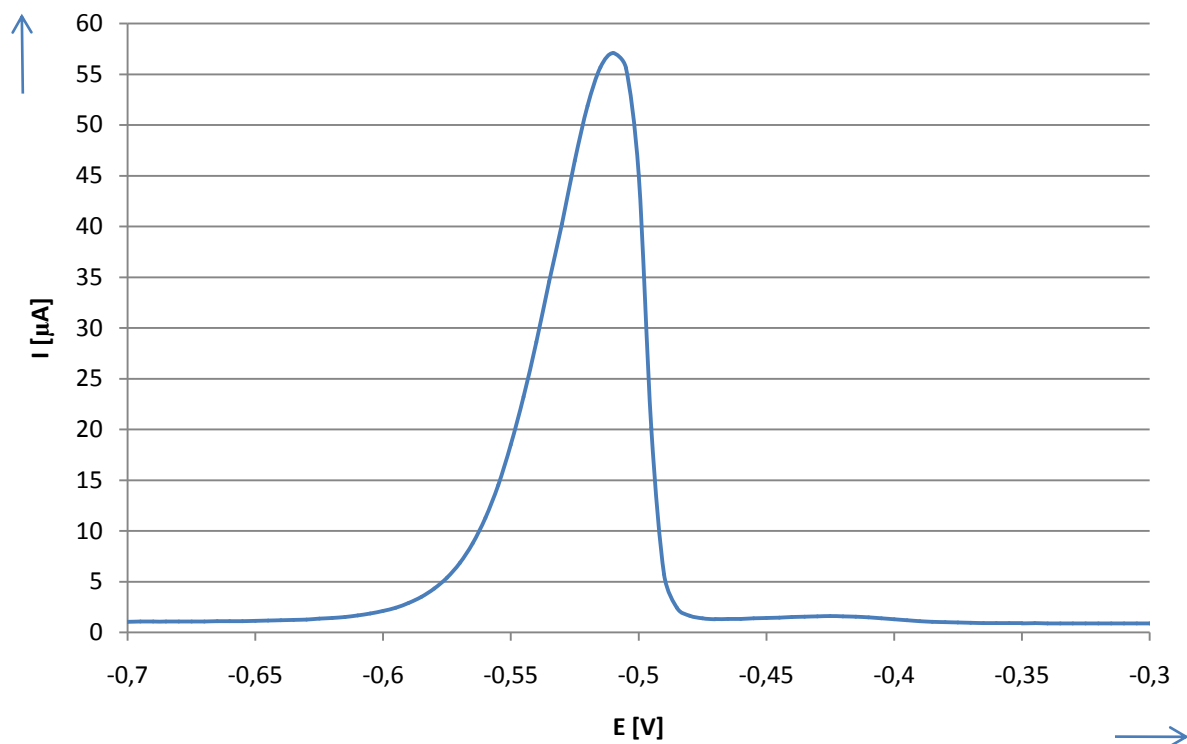
V_2 = objem přidávaného koncentrátu [l]

V = celkový konečný objem roztoku [l]

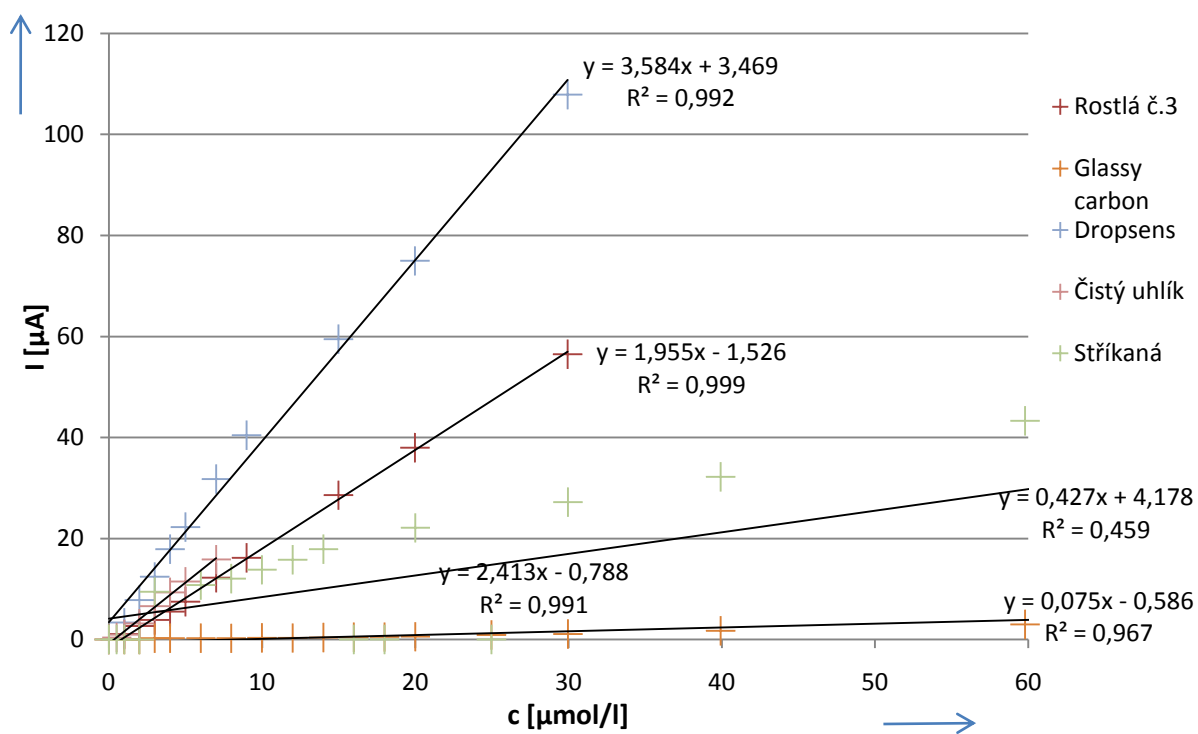
Tabulka 5.3: Změřené hodnoty píku proudu a potenciálu píku v závislosti na koncentraci olovnatých iontů v měřeném roztoku

Glassy carbon (Metrohm)					CNTs (stříkaná)				
$V_{\text{Pb}^{2+}}$ [μL]	c [$\mu\text{mol/L}$]	I [μA]	$I \cdot k$ [μA]	E [V]	$V_{\text{Pb}^{2+}}$ [μL]	c [$\mu\text{mol/L}$]	I [μA]	$I \cdot k$ [μA]	E [V]
0	0,000	-	-	-	0	0,000	-	-	-
1	1,000	-	-	-	0,5	0,500	-	-	-
2	2,000	-	-	-	1	1,000	-	-	-
3	3,000	0,713	0,254	-0,572	2	2,000	-	-	-
4	3,999	0,755	0,269	-0,568	3	3,000	12,160	9,490	-0,564
6	5,998	0,791	0,282	-0,553	4	3,999	-	-	-
8	7,997	0,858	0,306	-0,544	6	5,998	13,830	10,793	-0,555
10	9,996	0,944	0,336	-0,540	8	7,997	15,450	12,057	-0,550
12	11,996	1,027	0,366	-0,535	10	9,996	17,770	13,868	-0,545
14	13,995	1,157	0,412	-0,529	12	11,996	20,220	15,780	-0,540
16	15,994	1,330	0,474	-0,522	14	13,995	22,950	17,910	-0,535
18	17,993	1,550	0,552	-0,518	16	15,994	-	-	-
20	19,992	1,730	0,616	-0,514	18	17,993	-	-	-
25	24,978	2,490	0,887	-0,513	20	19,992	28,400	22,164	-0,528
30	29,973	3,051	1,087	-0,508	25	24,978	-	-	-
40	39,930	4,880	1,738	-0,510	30	29,973	34,890	27,229	-0,520
60	59,801	8,470	3,017	-0,504	40	39,930	41,290	32,223	-0,515
80	79,722	12,690	4,520	-0,505	60	59,801	55,490	43,305	-0,510
100	99,644	16,500	5,877	-0,500	80	79,722	-	-	-
140	139,053	26,570	9,464	-0,499	100	99,644	82,630	64,485	-0,473
180	178,743	41,140	14,654	-0,489					

CNTs (roslá č.3)					CNTs (tištěná Dropsens)				
$V_{Pb^{2+}}$ [μL]	c [μmol/L]	I [μA]	I * k [μA]	E [V]	$V_{Pb^{2+}}$ [μL]	c [μmol/L]	I [μA]	I * k [μA]	E [V]
0	0,000	-	-	-	0	0,000	-	-	-
1	1,000	1,124	1,112	-0,576	1	1,000	2,819	3,409	-0,573
2	2,000	2,707	2,679	-0,563	2	2,000	6,453	7,804	-0,557
3	3,000	3,951	3,910	-0,559	3	3,000	10,320	12,480	-0,550
4	3,999	5,603	5,545	-0,553	4	3,999	14,800	17,898	-0,546
5	4,999	7,572	7,494	-0,553	5	4,999	18,420	22,276	-0,540
7	6,998	12,370	12,242	-0,546	7	6,998	26,280	31,781	-0,535
9	8,997	16,360	16,191	-0,542	9	8,997	33,470	40,476	-0,529
15	14,986	28,940	28,640	-0,525	15	14,986	49,190	59,487	-0,520
20	19,983	38,370	37,973	-0,518	20	19,983	62,040	75,027	-0,510
30	29,950	57,080	56,489	-0,508	30	29,950	89,210	107,884	-0,494
50	49,841	77,800	56,509	-0,495					
Uhlíková (tištěná DuPont BQ221)									
$V_{Pb^{2+}}$ [μL]	c [μmol/L]	I [μA]	I * k [μA]	E [V]					
0	0,000	-	-	-					
0,5	0,500	0,914	0,410	-0,550					
1	1,000	2,139	0,960	-0,540					
2	2,000	7,150	3,210	-0,530					
3	3,000	14,780	6,636	-0,520					
4	3,999	20,810	9,343	-0,515					
5	4,999	25,670	11,525	-0,514					
7	6,998	35,430	15,906	-0,504					



Obrázek 5.15: Graf závislosti proudové odezvy elektrody s rostlými CNTs na potenciálu při koncentraci olovnatých iontů $c = 29,950 \mu\text{mol.l}^{-1}$

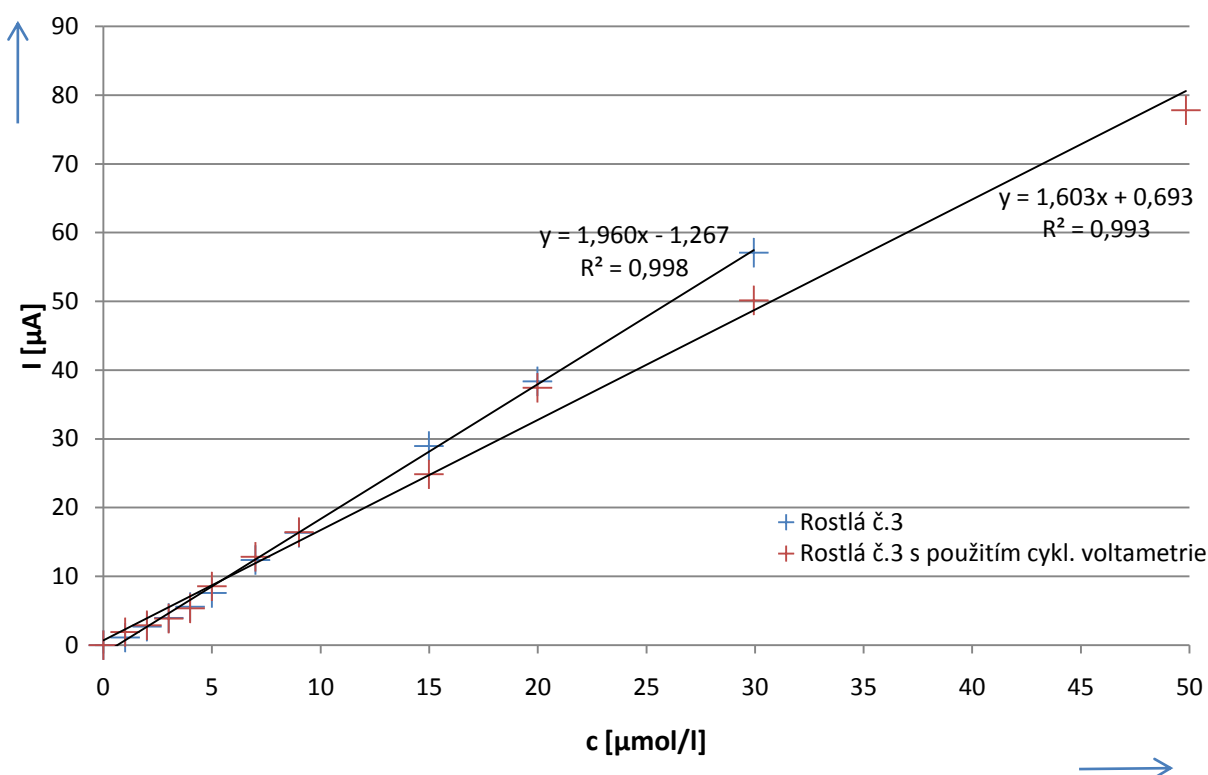


Obrázek 5.16: Graf závislosti proudové odezvy na koncentraci při detekci olovnatých kationtů

5.5.2 Elektrochemické čištění pracovní elektrody

U všech elektrod docházelo při dosažení určité koncentrace olovnatých kationtů v roztoku k zastavení růstu proudové odezvy s narůstající koncentrací. To mohlo být zapříčiněno zanesením povrchu pracovní elektrody detekovanými kationty. Částečného elektrochemického očištění elektrody, které způsobí desorpci látky z povrchu elektrody, bylo dosaženo použitím cyklické voltametrie.

Elektroda s rostlými CNTs byla vložena do čistého acetátového pufru před začátkem měření a poté vždy v případě, že proudová odezva s rostoucí koncentrací přestala lineárně narůstat, a byla podrobena pětinasobnému cyklování. Výsledkem bylo zvýšení maximální detekovatelné koncentrace z $c = 29,95 \text{ } \mu\text{mol.l}^{-1}$ na koncentraci $c = 49,84 \text{ } \mu\text{mol.l}^{-1}$ (viz. Obrázek 5.14). Ostatní elektrody byly podrobeny stejnému procesu s různými výsledky, například na elektrodu s natisknutou tlustovrstvou uhlíkovou pastou cyklování vliv nemělo a proud se zvyšující se koncentrací již dále nerostl.



Obrázek 5.17: Vliv cyklické voltametrie na průběh závislosti proudové odezvy na koncentraci při detekci olovnatých kationtů

5.5.3 Shrnutí výsledků

Z tabulky naměřených hodnot č. 5.3 je patrné, že tříelektrodové systémy s glassy carbon a stříkanou uhlíkovou elektrodou detekovali přítomnost olova v roztoku až při jeho koncentraci $2,999 \mu\text{mol.l}^{-1}$ a vyšší. Při nižších koncentracích nedocházelo u žádné z těchto elektrod k nárůstu proudu ve zkoumaném rozsahu potenciálů. Elektroda s rostlými CNTs a uhlíková elektroda od firmy Dropsens detekovala přítomnost olovnatých kationtů v roztoku už od koncentrace třikrát nižší, tj. $1 \mu\text{mol.l}^{-1}$. Nejnižší koncentraci iontů olova byla schopna detekovat elektroda s natištěnou uhlíkovou tlustovrstvou pastou, konkrétně $0,5 \mu\text{mol.l}^{-1}$. Průběh závislosti proudové odezvy na potenciálu při koncentraci olovnatých iontů $c = 29,950 \mu\text{mol.l}^{-1}$ elektrody s rostlými CNTs je zobrazen na obrázku č. 5.15.

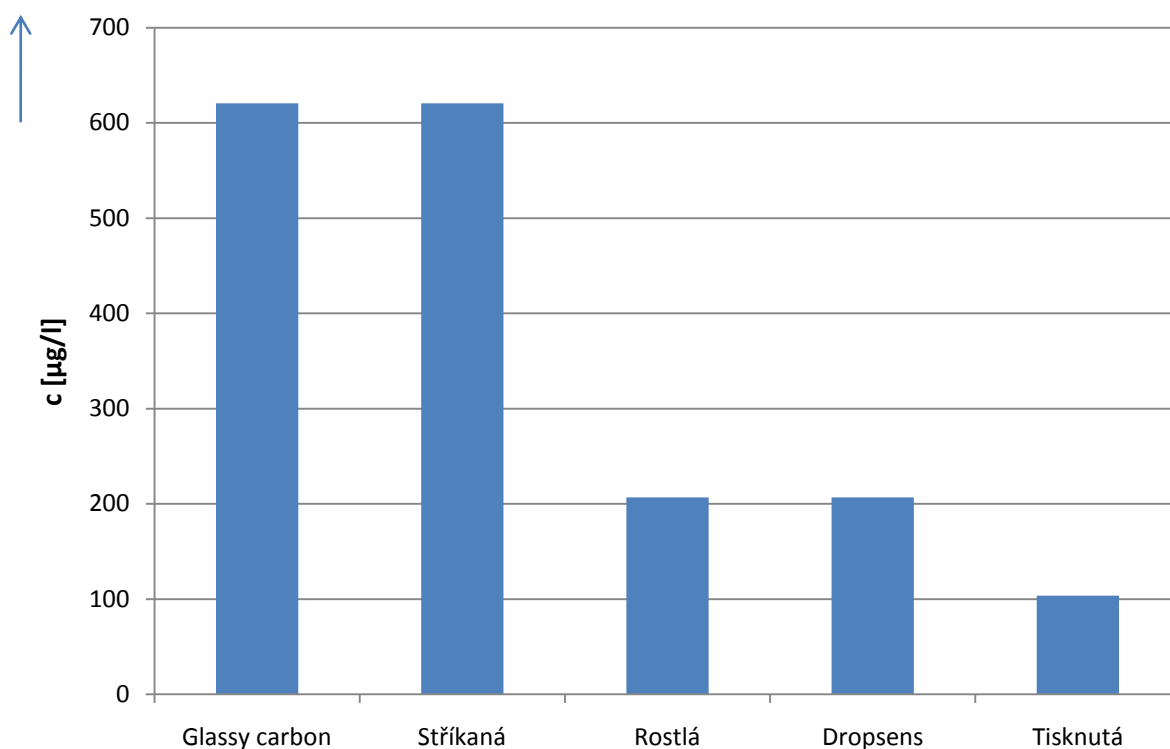
Potenciál píků se s rostoucí koncentrací mírně zvyšoval u všech měřených pracovních elektrod. Nejnižší potenciál byl zaznamenán u elektrody s rostlými CNTs $E = -0,576 \text{ V}$ pro nejnižší detekovanou koncentraci a nejvyšší u elektrody Dropsens $E = -0,494 \text{ V}$ pro nejvyšší detekovanou koncentraci.

Proud elektrodami se při nárůstu koncentrace olovnatých iontů lineárně zvyšoval. Výsledné závislosti píku proudu na koncentraci jsou zobrazeny na obrázku 5.16. Z nich je patrné, že nejmenší citlivost měl systém s pracovní glassy carbon elektrodou a nejvyšší pak systém s elektrodou od firmy Dropsens. Nejvíce lineární závislost dosahovala elektroda s rostlými CNTs, nejméně lineární závislost poté měla elektroda stříkaná. Nejvyšší detekovanou koncentraci $c = 178,743 \mu\text{mol.l}^{-1}$ měřila glassy carbon elektroda, naopak pouze po koncentraci $c = 6,998 \mu\text{mol.l}^{-1}$ rostla proudová odezva u elektrody s natištěnou uhlíkovou pastou, u které nebylo dosaženo vyšší hodnoty ani po použití cyklické voltametrie.

Ministerstvem zdravotnictví stanovený limit pro obsah olova v pitné vodě je $25 \mu\text{g.l}^{-1}$. Pro měřicí účely bylo připraveno 25 ml roztoku obsahující $0,0948 \text{ g Pb(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (viz kapitola 5.1). Molární hmotnost olova je 207 g.mol^{-1} , z čehož vyplývá, že 25 ml roztoku $\text{Pb(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a deionizované vody obsahuje $0,0517 \text{ g}$ olova. Nejnižší detekovaný objem roztoku olovnatých iontů $V_{\text{Pb}^{2+}} = 0,5 \mu\text{l}$ byl dosažen s natištěnou uhlíkovou elektrodou. Toto množství roztoku obsahuje $1,03 \mu\text{g}$ olova. Celkově tak bylo detekováno $1,03 \mu\text{g}$ olova v roztoku o objemu $10,0005 \text{ ml}$, což znamená, že tento tříelektrodový systém je schopný detekovat hmotnostní koncentraci olova v roztocích nad hranicí **$103,45 \mu\text{g.l}^{-1}$** , což umožňuje detekovat olovo v odpadních vodách vypouštěných elektrotechnickým průmyslem. Ostatní změřené a vypočítané hodnoty minimální detekované hmotnostní koncentrace jsou zapsány v tabulce č. 5.4.

Tabulka 5.4: Minimální detekovaná hmotnostní koncentrace olova

Typ elektrody	Olovo [$\mu\text{g/l}$]
Glassy carbon	620,60
Stříkaná	620,60
Rostlá	206,89
Dropsens	206,89
Tisknutá	103,45



Obrázek 5.18: Grafické porovnání minimální detekované hmotnostní koncentrace olova

5.6 Detekce iontů kadmia

Do 10 ml 0,2M acetátového pufru bylo přidáváno pomocí stříčky malé množství připraveného 10mM roztoku obsahujícího kadmnaté kationty. Za použití diferenční pulzní voltametrie byla sledována proudová odezva senzoru, který tyto ionty ve výsledném roztoku detekoval. Naměřené hodnoty proudových píků byly následně vynásobeny konstantou k (viz. Kapitola 5.4.1).

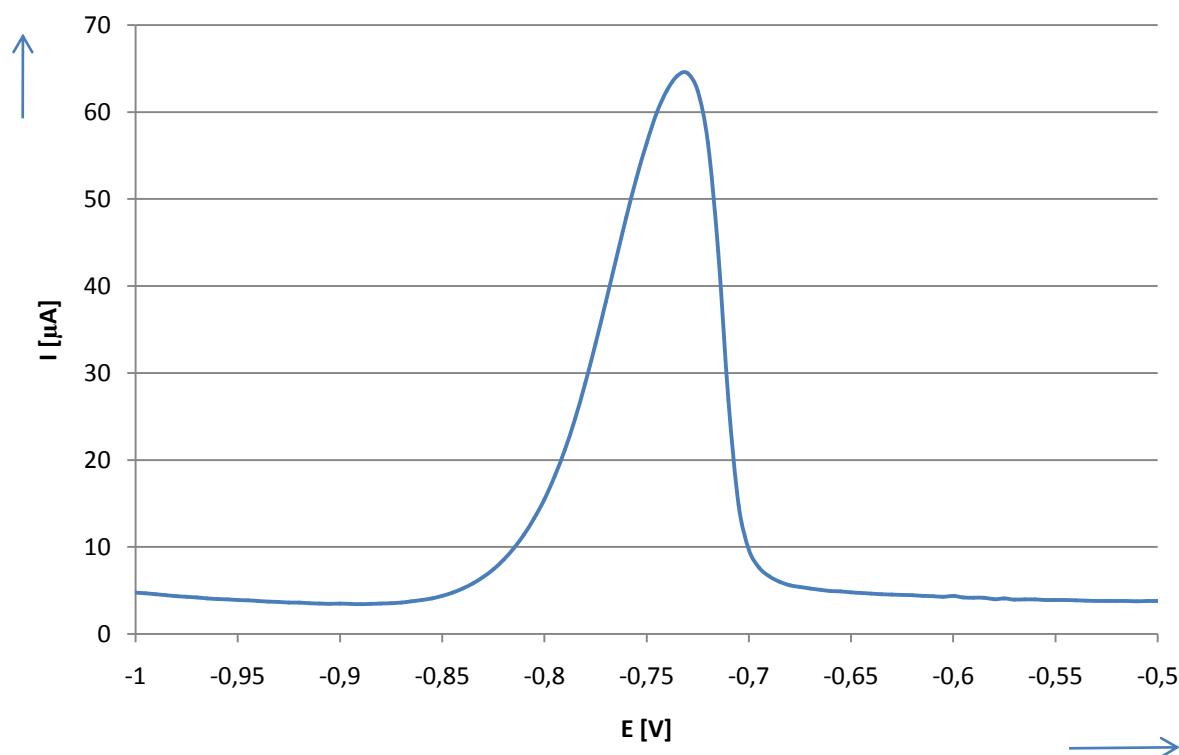
5.6.1 Výpočet koncentrace kadmia v roztoku a měření

Pro výpočet koncentrace kadmia v roztoku opět platí vztah 5.2 uvedený v kapitole 5.5.1. Detekce probíhala mezi potenciály -1 V a 0 V. Parametr scan rate byl nastaven na hodnotu $0,02 \text{ V.s}^{-1}$, pulsní doba t_{pulse} na 0,05 s a akumulční čas t_{cond} na hodnotu 45 s při potenciálu $E_{\text{cond}} = -1 \text{ V}$. V tabulce č. 5.5 jsou shrnuty výsledky měření pro všechny měřené elektrody a jejich následné grafické zobrazení na obrázku č. 5.20.

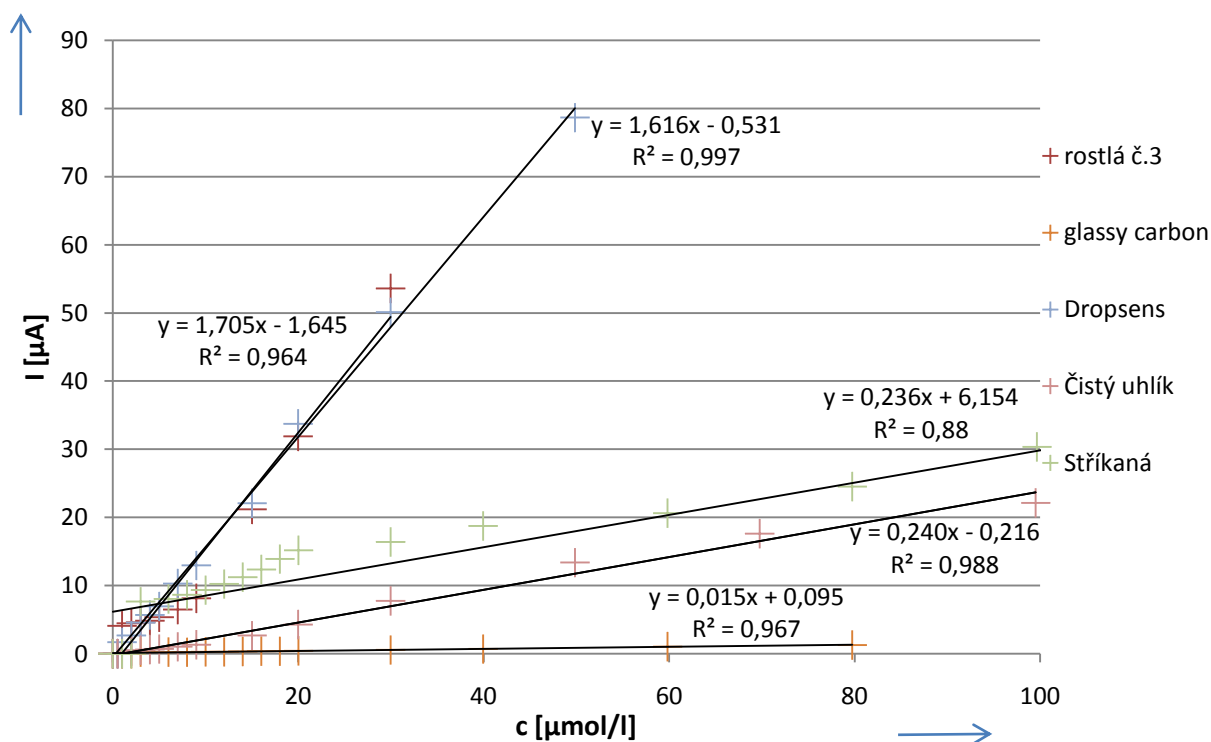
Tabulka 5.5: Změřené hodnoty piku proudu a potenciálu piku v závislosti na koncentraci kademnatých iontů v měřeném roztoku

Glassy carbon (Metrohm)					CNTs (stříkaná)				
$V_{\text{Cd}^{2+}} [\mu\text{L}]$	$c [\mu\text{mol/L}]$	$I [\mu\text{A}]$	$I * k [\mu\text{A}]$	$E [\text{V}]$	$V_{\text{Cd}^{2+}} [\mu\text{L}]$	$c [\mu\text{mol/L}]$	$I [\mu\text{A}]$	$I * k [\mu\text{A}]$	$E [\text{V}]$
0	0,000	-	-	-	0	0,000	-	-	-
1	1,000	-	-	-	1	1,000	-	-	-
2	2,000	-	-	-	2	2,000	-	-	-
3	3,000	0,666	0,237	-0,796	3	3,000	9,834	7,675	-0,831
6	5,997	0,681	0,243	-0,794	6	5,997	10,310	8,046	-0,830
8	7,997	0,724	0,258	-0,796	8	7,997	11,070	8,639	-0,824
10	9,996	0,786	0,280	-0,782	10	9,996	12,010	9,373	-0,818
12	11,996	0,870	0,310	-0,783	12	11,996	13,160	10,270	-0,806
14	13,995	0,961	0,342	-0,769	14	13,995	14,400	11,238	-0,799
16	15,994	1,041	0,371	-0,754	16	15,994	15,850	12,370	-0,795
18	17,993	1,100	0,392	-0,753	18	17,993	17,840	13,923	-0,789
20	19,992	1,155	0,411	-0,753	20	19,992	19,450	15,179	-0,788
30	29,950	1,643	0,585	-0,751	30	29,950	21,010	16,396	-0,787
40	39,930	2,024	0,721	-0,748	40	39,930	24,010	18,738	-0,748
60	59,801	2,906	1,035	-0,746	60	59,801	26,440	20,634	-0,781
80	79,722	3,525	1,256	-0,747	80	79,722	31,410	24,513	-0,771
					100	99,644	38,900	30,358	-0,759
					140	139,053	45,660	35,634	-0,750

CNTs (roslá č.3)					CNTs (tištěná Dropsens)				
$V_{Cd^{2+}}$ [μL]	c [μmol/L]	I [μA]	I * k[μA]	E [V]	$V_{Cd^{2+}}$ [μL]	c [μmol/L]	I [μA]	I * k[μA]	E [V]
0	0,000	-	-	-	0	0,000	-	-	-
0,5	0,500	-	-	-	0,5	0,500	-	-	-
1	1,000	4,121	4,078	-0,827	1	1,000	1,417	1,714	-0,810
2	2,000	4,531	4,484	-0,810	2	2,000	2,238	2,706	-0,809
3	3,000	4,682	4,634	-0,806	3	3,000	3,775	4,565	-0,802
4	3,999	4,917	4,866	-0,799	4	3,999	4,688	5,669	-0,809
5	4,999	5,404	5,348	-0,797	5	4,999	5,770	6,978	-0,804
7	6,998	6,580	6,512	-0,793	7	6,998	8,500	10,279	-0,795
9	8,997	8,209	8,124	-0,789	9	8,997	10,740	12,988	-0,794
15	14,986	21,400	21,178	-0,770	15	14,986	18,250	22,070	-0,775
20	19,983	32,220	31,886	-0,760	20	19,983	27,880	33,716	-0,769
30	29,950	54,150	53,589	-0,740	30	29,950	41,470	50,151	-0,756
50	49,841	55,200	54,628	-0,739	50	49,841	65,090	78,715	-0,740
70	69,762	64,380	63,713	-0,730					
Uhlíková (tištěná DuPont BQ221)									
$V_{Cd^{2+}}$ [μL]	c [μmol/L]	I [μA]	I * k[μA]	E [V]					
0	0,000	-	-	-					
0,5	0,500	-	-	-					
1	1,000	-	-	-					
2	2,000	0,894	0,401	-0,735					
3	3,000	1,144	0,514	-0,800					
4	3,999	1,388	0,623	-0,786					
5	4,999	1,631	0,732	-0,783					
7	6,998	2,360	1,060	-0,783					
9	8,997	2,929	1,315	-0,775					
15	14,986	6,016	2,701	-0,771					
20	19,983	9,527	4,277	-0,765					
30	29,950	17,280	7,758	-0,758					
50	49,841	29,880	13,415	-0,747					
70	69,762	39,240	17,617	-0,739					
100	99,495	49,290	22,129	-0,734					



Obrázek 5.19: Graf závislosti proudové odezvy elektrody s rostlými CNTs na potenciálu při koncentraci kadmennatých iontů $c = 69,762 \mu\text{mol.l}^{-1}$



Obrázek 5.20: Graf závislosti proudové odezvy na koncentraci při detekci kadmennatých kationtů

5.6.2 Shrnutí výsledků

Z tabulky naměřených hodnot č. 5.5 je patrné, že tříelektrodové systémy s glassy carbon a stříkanou uhlíkovou elektrodou detekovaly přítomnost kadmia v roztoku až při koncentraci $2,999 \mu\text{mol.l}^{-1}$ a vyšší. Při nižších koncentracích nedocházelo u žádné z těchto elektrod k nárůstu proudu ve zkoumaném rozsahu potenciálů. Elektroda s natištěnou tlustovrstvou uhlíkovou pastou byla schopna kadmium v roztoku detekovat už od koncentrace $2 \mu\text{mol.l}^{-1}$ a elektrody s rostlými CNTs a od firmy Dropsens detekovaly kademnaté ionty v roztoku od koncentrace $1 \mu\text{mol.l}^{-1}$. Průběh závislosti proudové odezvy na potenciálu při koncentraci kademnatých iontů $c = 69,762 \mu\text{mol.l}^{-1}$ elektrody s rostlými CNTs je zobrazen na obrázku č. 5.19.

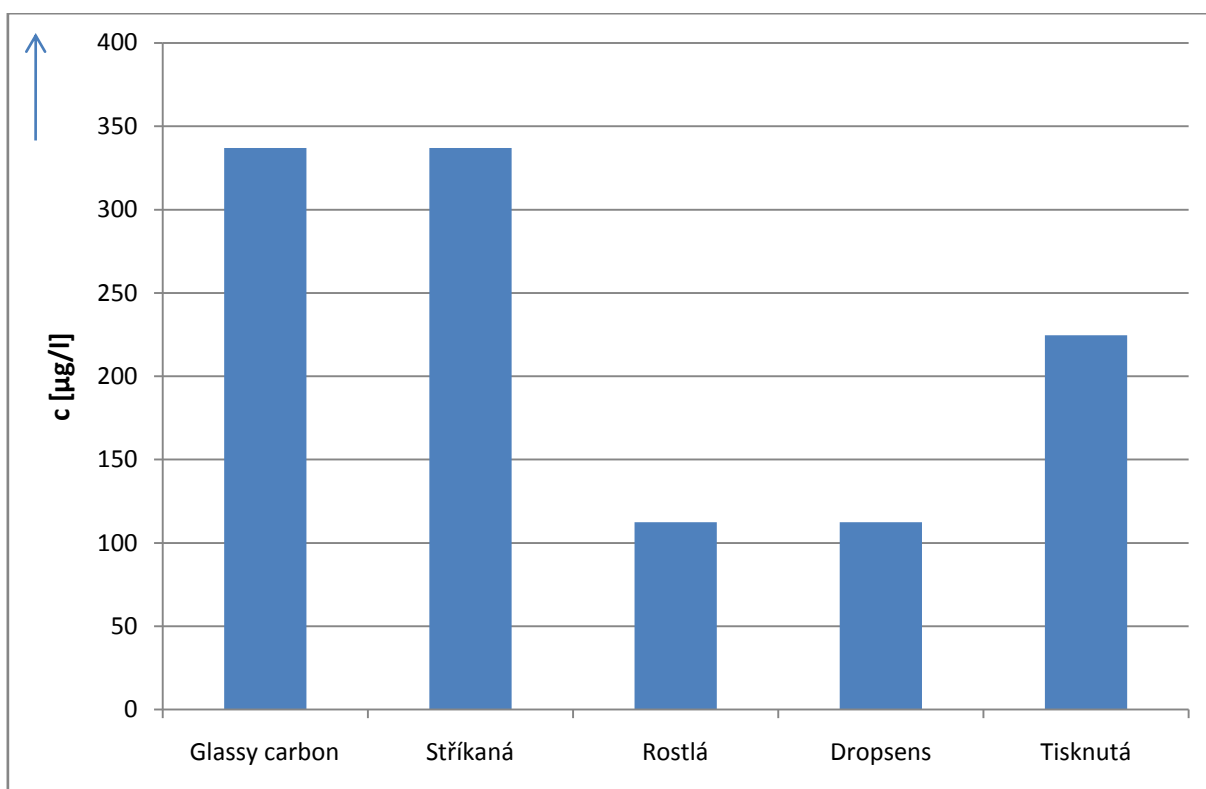
Potenciál píku mírně rostl s rostoucí hodnotou proudu. Pohyboval se v rozmezí od $E = -0,831 \text{ V}$ u elektrody stříkané do $E = -0,730 \text{ V}$ u elektrody s rostlými CNTs.

Proud elektrodami se při nárůstu koncentrace kademnatých iontů lineárně zvyšoval. Výsledné závislosti píku proudu na koncentraci jsou zobrazeny na obrázku 5.20. Z nich je patrné, že nejnižší citlivost byla změřena u elektrody glassy carbon od firmy Metrohm, naopak nejvyšší citlivost u elektrody od firmy Dropsens a elektrody s rostlými CNTs. Nejvíce lineární závislost byla zjištěna u elektrody od firmy Dropsens a elektrody s rostlými CNTs. Nejvyšší koncentraci byla schopna detekovat elektroda stříkaná, konkrétně $c = 139,053 \mu\text{mol.l}^{-1}$, naopak nejnižší elektroda od firmy Dropsens, $c = 49,841 \mu\text{mol.l}^{-1}$. Při zastavení růstu proudové odezvy s rostoucí koncentrací kademnatých iontů byla opět použita cyklická voltametrie.

Ministerstvem zdravotnictví stanovený limit pro obsah kadmia v pitné vodě je $5 \mu\text{g.l}^{-1}$. Pro měřicí účely bylo připraveno 25 ml roztoku obsahující $0,0666 \text{ g Cd(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (viz kapitola 5.1). Molární hmotnost kadmia je $112,41 \text{ g.mol}^{-1}$, z čehož vyplývá, že 25 ml roztoku $\text{Cd(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a deionizované vody obsahuje $0,028 \text{ g}$ kadmia. Nejnižší detekovaný objem roztoku kademnatých iontů $V_{\text{cd}^{2+}} = 1 \mu\text{l}$ byl změřen elektrodou s rostlými CNTs a elektrodou od firmy Dropsens. Toto množství roztoku obsahuje $1,12 \mu\text{g}$ kadmia. Celkově tak bylo detekováno $1,12 \mu\text{g}$ kadmia v roztoku o objemu $10,001 \text{ ml}$, což znamená, že tento tříelektrodový systém je schopný detekovat hmotnostní koncentraci kadmia v roztocích nad hranicí **$112,34 \mu\text{g.l}^{-1}$** a je možné s ním měřit koncentraci kadmia v odpadních vodách vypouštěných například při výrobě galvanických článků. Ostatní změřené a vypočítané hodnoty minimální detekované hmotnostní koncentrace jsou zapsány v tabulce č. 5.6.

Tabulka 5.6: Minimální detekovaná hmotnostní koncentrace kadmia

Typ elektrody	Kadmium [$\mu\text{g/l}$]
Glassy carbon	336,95
Stříkaná	336,95
Rostlá	112,34
Dropsens	112,34
Tisknutá	224,66



Obrázek 5.21: Grafické porovnání minimální detekované hmotnostní koncentrace kadmia

5.7 Detekce iontů mědi

Do 10 ml 0,2M acetátového pufru bylo přidáváno pomocí stříčky malé množství připraveného 10mM roztoku obsahujícího měďnaté kationty. Za použití diferenční pulzní voltametrie byla sledována proudová odezva senzoru, který tyto ionty ve výsledném roztoku detekoval. Naměřené hodnoty proudových píků byly následně vynásobeny konstantou k (viz. Kapitola 5.4.1).

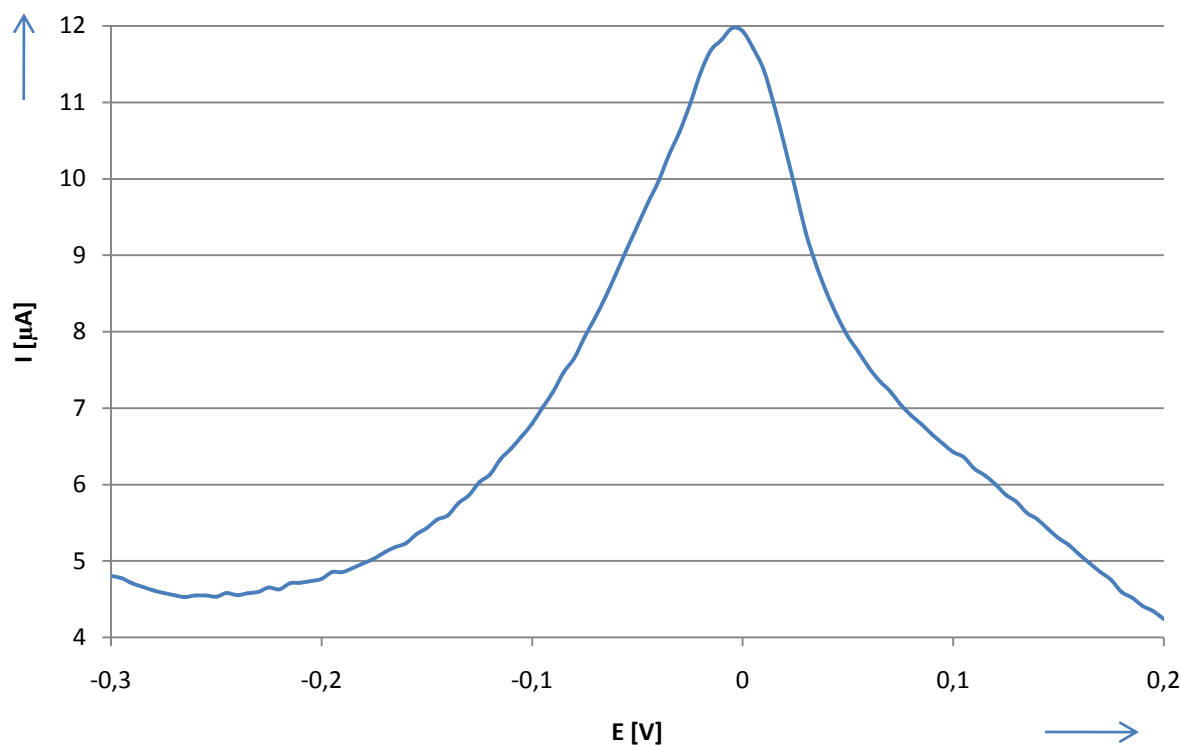
5.7.1 Výpočet koncentrace mědi v roztoku a měření

Pro výpočet koncentrace mědi v roztoku opět platí vztah 5.2 uvedený v kapitole 5.5.1. Detekce probíhala mezi potenciály -0,4 V a 0,4 V. Parametr scan rate byl nastaven na hodnotu $0,02 \text{ V.s}^{-1}$, pulsní doba t_{pulse} na 0,05 s a akumulací čas t_{cond} na hodnotu 45 s při potenciálu E_{cond} -0,4 V. V tabulce č. 5.7 jsou shrnuty výsledky měření pro všechny měřené elektrody a jejich následné grafické zobrazení na obrázku č. 5.23.

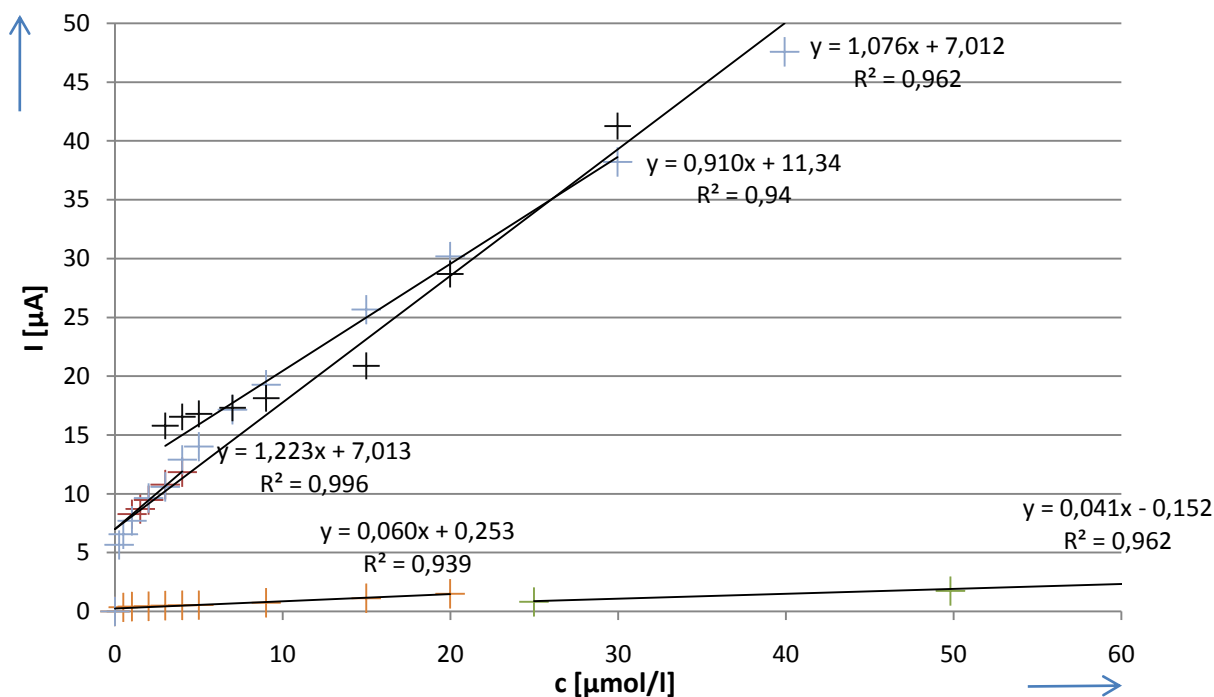
Tabulka 5.7: Změřené hodnoty píku proudu a potenciálu píku v závislosti na koncentraci měďnatých iontů v měřeném roztoku

Glassy carbon (Metrohm)					CNTs (stříkaná)				
$V_{\text{Cu}^{2+}} [\mu\text{L}]$	$c [\mu\text{mol/L}]$	$I [\mu\text{A}]$	$I * k [\mu\text{A}]$	$E [\text{V}]$	$V_{\text{Cu}^{2+}} [\mu\text{L}]$	$c [\mu\text{mol/L}]$	$I [\mu\text{A}]$	$I * k [\mu\text{A}]$	$E [\text{V}]$
0	0,000	-	-	-	0	0,000	-	-	-
0,5	0,500	1,045	0,372	-0,038	0,25	0,250	-	-	-
1	1,000	1,149	0,409	-0,019	0,5	0,500	-	-	-
2	2,000	1,251	0,446	-0,015	1	1,000	-	-	-
3	3,000	1,371	0,488	-0,005	2	2,000	-	-	-
4	3,999	1,445	0,515	0,000	3	3,000	20,230	15,788	0,000
5	4,999	1,574	0,561	0,010	4	3,999	21,210	16,553	0,000
9	8,994	2,057	0,733	0,018	5	4,999	21,510	16,787	0,000
15	14,986	3,143	1,120	0,014	7	6,998	22,190	17,317	-0,004
20	19,983	4,235	1,509	0,030	9	8,997	23,250	18,145	-0,003
					15	14,986	26,740	20,868	-0,005
					20	19,983	36,750	28,680	0,000
					30	29,950	52,860	41,253	0,033

CNTs (rostlá č.3)					CNTs (tištěná Dropsens)				
$V_{Cu^{2+}}$ [μL]	c [μmol/L]	I [μA]	I * k[μA]	E [V]	$V_{Cu^{2+}}$ [μL]	c [μmol/L]	I [μA]	I * k[μA]	E [V]
0	0,000	-	-	-	0	0,000	-	-	-
0,5	0,500	-	-	-	0,25	0,250	4,692	5,674	-0,029
1	1,000	8,375	8,288	-0,055	0,5	0,500	5,440	6,579	-0,055
1,5	1,500	8,813	8,722	-0,044	1	1,000	6,369	7,702	-0,069
2	2,000	9,584	9,485	-0,036	2	2,000	7,975	9,644	-0,065
3	3,000	10,900	10,787	-0,021	3	3,000	8,750	10,582	-0,064
4	3,999	11,970	11,846	-0,004	4	3,999	10,680	12,916	-0,054
Uhlíková (tištěná DuPont BQ221)					5	4,999	11,600	14,028	-0,054
$V_{Cu^{2+}}$ [μL]	c [μmol/L]	I [μA]	I * k[μA]	E [V]	7	6,998	14,190	17,160	-0,045
0	0,000	-	-	-	9	8,997	15,940	19,277	-0,044
2	2,000	-	-	-	15	14,986	21,230	25,674	-0,036
4	3,999	-	-	-	20	19,983	24,970	30,197	-0,023
7	6,997	-	-	-	30	29,950	31,590	38,203	-0,014
20	19,960	-	-	-	40	39,930	39,340	47,575	-0,005
25	24,978	1,855	0,833	-0,013					
50	49,813	3,925	1,762	-0,004					
70	69,762	6,954	3,122	0,001					
100	99,495	8,455	3,796	0,004					



5.22: Graf závislosti proudové odezvy elektrody s rostlými CNTs na potenciálu při koncentraci měďnatých iontů $c = 3,999 \mu\text{mol.l}^{-1}$



Obrázek 5.23: Graf závislosti proudové odezvy na koncentraci při detekci měďnatých kationtů

5.7.2 Shrnutí výsledků

Z tabulky naměřených hodnot č. 5.7 je patrné, že tříelektrodový systém s pracovní elektrodou od firmy Dropsens detekoval měďnaté kationty v roztoku už od koncentrace $c = 0,25 \mu\text{mol.l}^{-1}$. Při nižších koncentracích nedocházelo u žádné z měřených pracovních elektrod k nárůstu proudu ve zkoumaném rozsahu potenciálů. Elektroda glassy carbon byla schopna detekovat měďnaté kationty v roztoku od koncentrace dvakrát větší, tj. $c = 0,5 \mu\text{mol.l}^{-1}$, elektroda s rostlými CNTs detekovala měď od koncentrace $c = 1 \mu\text{mol.l}^{-1}$, elektroda se stříkaným uhlíkem zaznamenala přítomnost mědi od koncentrace $c = 3 \mu\text{mol.l}^{-1}$ a nejhorších výsledků bylo dosaženo s elektrodou s natištěnou uhlíkovou tlustovrstvou pastou, konkrétně $c = 24,978 \mu\text{mol.l}^{-1}$. Průběh závislosti proudové odezvy na potenciálu při koncentraci měďnatých iontů $c = 3,999 \mu\text{mol.l}^{-1}$ elektrody s rostlými CNTs je zobrazen na obrázku č. 5.22.

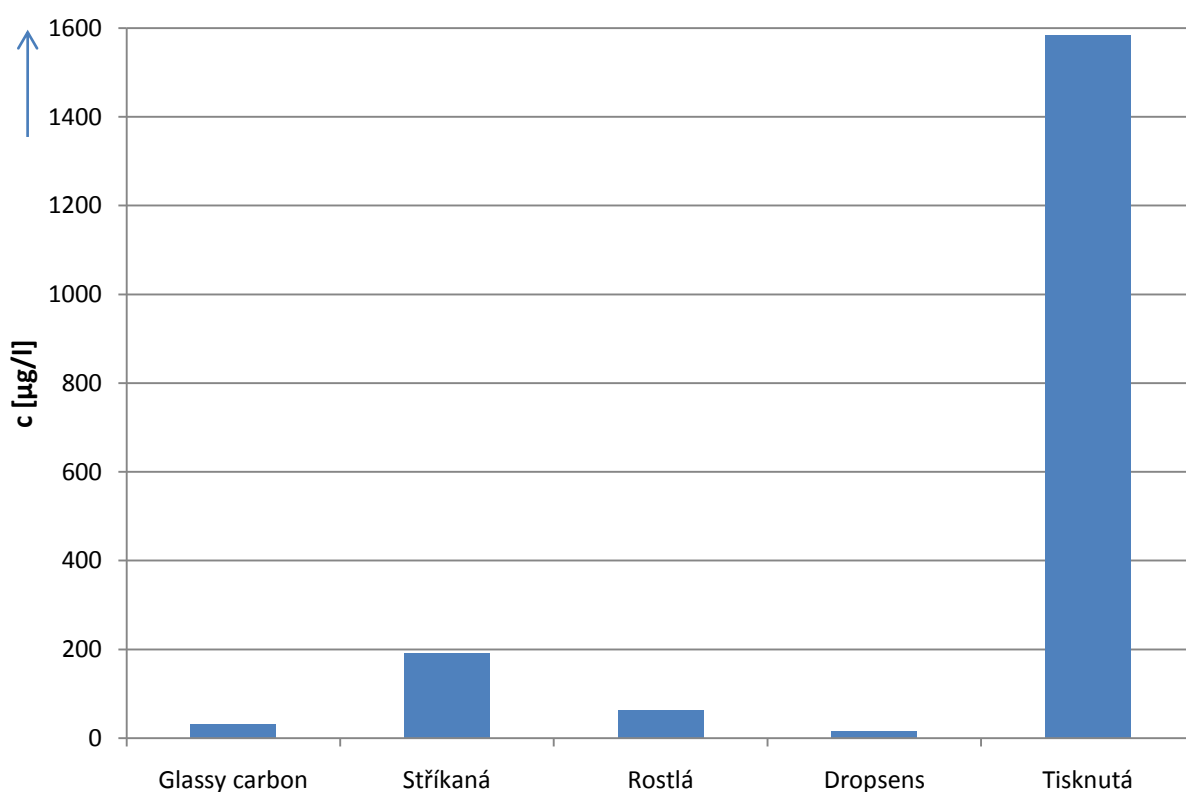
Potenciál píku mírně rostl s rostoucí hodnotou proudu. Pohyboval se v rozmezí od $E = -0,055 \text{ V}$ u elektrody s rostlými CNTs do $E = 0,033 \text{ V}$ u elektrody stříkané.

Proud elektrodami se při nárůstu koncentrace kademnatých iontů lineárně zvyšoval. Výsledné závislosti píku proudu na koncentraci jsou zobrazeny na obrázku 5.23. Z nich je patrné, že nejnižší citlivost byla změřena u elektrody s natisknutou uhlíkovou pastou naopak nejvyšší u elektrody od firmy Dropsens. Nejvíce lineární závislost byla zjištěna u elektrody s rostlými CNTs, u té však došlo už při koncentraci $c = 3,999 \mu\text{mol.l}^{-1}$ k zastavení růstu proudové odezvy s rostoucí koncentrací. Nejvyšší koncentraci byl schopna detekovat elektroda s natištěnou uhlíkovou pastou, konkrétně $c = 99,495 \mu\text{mol.l}^{-1}$. Při zastavení růstu proudové odezvy s rostoucí koncentrací měďnatých iontů byla opět použita cyklická voltametrie pro elektrochemické očištění elektrod.

Ministerstvem zdravotnictví stanovený limit pro obsah mědi v pitné vodě je 1 g.l^{-1} . Pro měřicí účely bylo připraveno 50 ml roztoku obsahující $0,0999 \text{ g Cu(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (viz kapitola 5.1). Molární hmotnost mědi je $63,546 \text{ g.mol}^{-1}$, z čehož vyplývá, že 50 ml roztoku $\text{Cu(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ a deionizované vody obsahuje $0,03177 \text{ g}$ mědi. Nejnižší detekovaný objem roztoku měďnatých iontů $V_{\text{Cu}^{2+}} = 0,25 \mu\text{l}$ byl změřen elektrodou od firmy Dropsens. Toto množství roztoku obsahuje $0,159 \mu\text{g}$ mědi. Celkově tak bylo detekováno $0,159 \mu\text{g}$ mědi v roztoku o objemu $10,00025 \text{ ml}$, což znamená, že tento tříelektrodový systém je schopen detekovat hmotnostní koncentraci mědi v roztocích nad hranicí **$15,89 \mu\text{g.l}^{-1}$** a je možné s ním měřit koncentraci mědi v pitné vodě. Ostatní změřené a vypočítané hodnoty minimální detekované hmotnostní koncentrace jsou zapsány v tabulce č. 5.8.

Tabulka 5.8: Minimální detekovaná hmotnostní koncentrace mědi

Typ elektrody	Měď [$\mu\text{g/l}$]
Glassy carbon	31,77
Stříkaná	190,63
Rostlá	63,54
Dropsens	15,89
Tisknutá	1584,69



Obrázek 5.24: Grafické porovnání minimální detekované hmotnostní koncentrace mědi

Závěr

Cílem práce byl teoretický rozbor technologie tlustých vrstev, elektrod a elektrodoových systémů, dále pak popis jednotlivých elektroanalytických metod. V praktické části bylo vyrobeno 7 elektrod (tištěná (DuPont BQ221), CNTs stříkaná a 5 CNTs rostlých), které byly porovnány při elektrochemické detekci těžkých kovů. Pomocí diferenční pulzní voltametrie bylo proměřeno 5 různých typů uhlíkových pracovních elektrod, jejichž úkolem bylo detekovat v roztocích přítomnost iontů těžkých kovů olova, kadmia a mědi.

Tříelektrodový systém byl schopen detekovat přítomnost olovnatých iontů při hmotnostní koncentraci olova nad hranicí $103,45 \mu\text{g.l}^{-1}$, u kadmia nad hranicí $112,34 \mu\text{g.l}^{-1}$ a u mědi již od koncentrace $15,89 \mu\text{g.l}^{-1}$. Při porovnání výsledných hodnot detekovatelných koncentrací těžkých kovů s hygienickými limity v České Republice je zřejmé, že v případě olova i kadmia jsou tyto senzory použitelné při detekci v odpadních vodách a v případě mědi je možné tyto senzory použít i pro pitné vody.

Pracovní uhlíková elektroda od firmy Dropsens dosahovala nejlepších limitů detekce jak v případě kadmiovatých tak měďnatých kationtů. U olovnatých kationtů byl zjištěn nejlepší limit detekce u elektrody s natisknutou tlustovrstvou uhlíkovou pastou. Nejvyšší citlivost kalibrační křivky při detekování všech těžkých kovů byla změřena u CNTs tištěné uhlíkové elektrody Dropsens. Citlivost kalibrační křivky u elektrody s rostlými CNTs byla vždy mírně nižší než u elektrody Dropsens, nejnižší pak byla změřena u elektrody glassy carbon od firmy Metrohm.

Seznam obrázků

Obrázek 1.1: Korundová keramika [6].....	9
Obrázek 1.2: Vysokofrekvenční obvod na LTCC [7].....	10
Obrázek 1.3: Tlustovrstvé pasty [10].....	11
Obrázek 1.4: Proces nanášení tlusté vrstvy na substrát pomocí sítotisku [14]	14
Obrázek 1.6: Graf závislosti výpalu TLV cermetové pasty na čase[1]	15
Obrázek 1.5: a) – závislost viskozity pasty na tlaku; b) závislost napnutí síta na jeho protažení [14] ..	15
Obrázek 2.1: Redoxní systém [21].....	18
Obrázek 2.2: Argentochloridová referenční elektroda od firmy Metrohm [25]	19
Obrázek 2.3: Iontově selektivní elektroda s polymerní membránou od firmy Metrohm [24]	20
Obrázek 2.4: Schéma dvouelektrodového uspořádání [16].....	21
Obrázek 2.5: Tříelektrodové planární uspořádání	21
Obrázek 2.6:Schéma tříelektrodového uspořádání [16]	22
Obrázek 2.7: Pracovní elektroda od firmy Metrohm používaná v praktické části	23
Obrázek 2.8: Referenční elektroda od firmy Metrohm používáná v praktické části	23
Obrázek 2.9: Pomocná platinová elektroda od firmy Metrohm používaná v praktické části.....	24
Obrázek 3.1: Jednoduché schéma polarografu [32]	25
Obrázek 3.2: Polarografické vlny [32]	26
Obrázek 3.3: Rostoucí rtuťová kapka u rtuťové kapkové elektrody [34]	27
Obrázek 3.4: Rtuťová elektroda s klepátkem [34]	27
Obrázek 3.5: Odečítání proudových píků (voltamogram) [38]	29
Obrázek 3.6: Potenciálová (A) a proudová (B) odezva při použití diferenční pulzní voltametrie [16]..	30
Obrázek 4.1: Příklad voltamogramu, detekováno kadmium, olovo a měď [43]	31
Obrázek 4.2: Vliv elektrolytu (obsahující Pb^{2+}) na tvar, velikost a polohu proudového píku [43]	32
Obrázek 5.1: Tištěná uhlíková elektroda.....	34
Obrázek 5.2: SEM analýza aktivního povrchu tištěné uhlíkové elektrody	35
Obrázek 5.3: Stříkaná uhlíková elektroda [49]	35
Obrázek 5.4: SEM analýza aktivního povrchu CNTs stříkané uhlíkové elektrody	36
Obrázek 5.5: Schéma pracovní křemíkové elektrody s přímo rostlými CNTs [47]	37
Obrázek 5.6: Křemíková elektroda s přímo rostlými CNTs [48]	37
Obrázek 5.7: SEM analýza aktivního povrchu MWCNTs elektrody [47]	38
Obrázek 5.8: $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$	39

Obrázek 5.9: $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	39
Obrázek 5.10: $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	40
Obrázek 5.11: Potenciostat PalmSens.....	41
Obrázek 5.12: Tištěná CNTs elektroda od firmy Dropsens (vlevo) a SEM analýza jejího povrchu (vpravo)	41
Obrázek 5.13: Graf závislosti proudové odezvy na potenciálu pracovní uhlíkové elektrody Dropsens	44
Obrázek 5.14: Grafické porovnání aktivních povrchů elektrod	45
Obrázek 5.15: Graf závislosti proudové odezvy elektrody s rostlými CNTs na potenciálu při koncentraci olovnatých iontů $c = 29,950 \mu\text{mol.l}^{-1}$	48
Obrázek 5.16: Graf závislosti proudové odezvy na koncentraci při detekci olovnatých kationtů	48
Obrázek 5.17: Vliv cyklické voltametrie na průběh závislosti proudové odezvy na koncentraci při detekci olovnatých kationtů.....	49
Obrázek 5.18: Grafické porovnání minimální detekované hmotnostní koncentrace olova	51
Obrázek 5.19: Graf závislosti proudové odezvy elektrody s rostlými CNTs na potenciálu při koncentraci kademnatých iontů $c = 69,762 \mu\text{mol.l}^{-1}$	54
Obrázek 5.20: Graf závislosti proudové odezvy na koncentraci při detekci kademnatých kationtů	54
Obrázek 5.21: Grafické porovnání minimální detekované hmotnostní koncentrace kadmia	56
5.22: Graf závislosti proudové odezvy elektrody s rostlými CNTs na potenciálu při koncentraci měďnatých iontů $c = 3,999 \mu\text{mol.l}^{-1}$	59
Obrázek 5.23: Graf závislosti proudové odezvy na koncentraci při detekci měďnatých kationtů	59
Obrázek 5.24: Grafické porovnání minimální detekované hmotnostní koncentrace mědi.....	61

Seznam tabulek

Tabulka 5.1: Tabulka naměřených hodnot katodického a anodického proudu a vypočítaných hodnot aktivní plochy elektrod pro různé hodnoty parametru scan rate	43
Tabulka 5.2: Tabulka geometrických a aktivních povrchů elektrod.....	44
Tabulka 5.3: Změřené hodnoty píku proudu a potenciálu píku v závislosti na koncentraci olovnatých iontů v měřeném roztoku	46
Tabulka 5.4: Minimální detekovaná hmotnostní koncentrace olova	51
Tabulka 5.5: Změřené hodnoty píku proudu a potenciálu píku v závislosti na koncentraci kadmnatých iontů v měřeném roztoku.....	52
Tabulka 5.6: Minimální detekovaná hmotnostní koncentrace kadmia	56
Tabulka 5.7: Změřené hodnoty píku proudu a potenciálu píku v závislosti na koncentraci měďnatých iontů v měřeném roztoku	57
Tabulka 5.8: Minimální detekovaná hmotnostní koncentrace mědi	61

Použitá literatura

- [1] SZENDIUCH, Ivan, et al. *Mikroelektronika a technologie součástek*. Brno: NOVAPRESS, 2009. 190 s.
- [2] České vysoké učení technické. Fakulta elektrotechnická. Katedra elektrotechnologie. *tlusté vrstvy – tisk, vytvrzení, měření* [online]. únor 2011 [cit. 14. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <<http://martin.feld.cvut.cz/~pelikano/vyuka/EMT/tlustvrsvy.pdf>>.
- [3] BALOS, Michal. *Senzory teploty realizované technologií tlustých vrstev* [online]. Červen 2002 [cit. 14. listopadu 2011] Dostupné z WWW: <<http://www.elektrorevue.cz/clanky/02030/index.html>>.
- [4] SKÁCEL, V., FIEDLEROVÁ, J., NEJEZCHLEB, K. *Keramické materiály a jejich použití v elektrotechnice* [online]. 2006 [cit. 14. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <www.t-ceram.com/CSVTS-2006.pdf>.
- [5] Accuratus. *Aluminum Oxide, Al₂O₃ Material Characteristics* [online]. 2002 [cit. 14. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <<http://accuratus.com/alumox.html>>.
- [6] Sportway. *Alumina Ceramic Substrate* [online]. 2011 [cit. 14. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <<http://good-2b.com/product/product2/2010/0921/28.html>>.
- [7] LTCC. *Low Temperature Cofired Ceramic* [online]. leden 2011 [cit. 14. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <<http://www.ltcc.de/en/home.php>>.
- [8] České vysoké učení technické. Fakulta elektrotechnická. Katedra elektrotechnologie. *tlusté vrstvy – tisk, vytvrzení, měření* [on-line]. únor 2011 [cit. 14. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <<http://martin.feld.cvut.cz/~pelikano/vyuka/EMT/tlustvrsvy.pdf>>
- [9] ŘEZNÍČEK, M., HEJÁTKOVÁ, E., BURŠÍK, M. *Laboratorní cvičení – realizace hybridního integrovaného obvodu* [online]. říjen 2011 [cit. 14. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <<https://www.vutbr.cz/elearning/mod/resource/view.php?id=147867>>.
- [10] Electro-Science. *Cermet resistor 29XXX Series* [online]. 2011 [cit. 14. listopadu 2011]. Dostupné na WWW: <<http://www.electroscience.com/pdf/29XXX.pdf>>.
- [11] VAŠKO, Cyril. *Vrstvové technologie* [on-line]. 2011 [cit. 14. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <<http://www.umel.feec.vutbr.cz/~vasko/multimedialni-ucebnice/vrstvove-technologie/>>
- [12] SZENDIUCH, Ivan. *Povrchová montáž* [online]. 2009 [cit. 14. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <www.umel.feec.vutbr.cz/~szend/vyuka/.../07_povrchova_montaz.pdf>.
- [13] SZENDIUCH, Ivan. *tlusté vrstvy* [online]. říjen 2009 [cit. 14. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <<http://www.umel.feec.vutbr.cz/~szend/vyuka/bmts/2009-BMTS-4-tluste-vrstvy.pdf>>.
- [14] ADÁMEK, Martin. *Technologie výroby a používané materiály* [online]. [cit 14. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <http://147.229.68.118/~adamek/uceb/DATA/s_2_2_2.htm>.

- [15] DEREK, Anderson. *Firing Thick Films in a Muffle-less Furnace with Real-time Process Monitoring* [online]. 1999 [cit 14. listopadu]. Dostupné z WWW:<
<http://kicthermal.com/paper-a-articles/conference-papers/262-firing-thick-films-in-a-muffle-less-furnace-with-real-time-process-monitoring.html>>.
- [16] CUPAL, M. Optimalizace elektrodového systému tlustovrstvého elektrochemického senzoru. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 56 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Prášek, Ph.D.
- [17] GOUBERT-RENAUDIN, Stéphanie, et al. Voltammetric Detection of Lead(II) Using Amide-Cyclam- Functionalized Silica-Modified Carbon Paste Electrodes. *Elektroanalysis*. 2009, 15, s. 1731-1742.
- [18] MUDROCHOVÁ, Helena. *Elektrody* [online]. březen 2008 [cit. 14. listopadu 2011]. Dostupné z WWW:
<www.sps-ul.cz/lib/exe/fetch.php/pro_studenty:elektrody.ppt >.
- [19] KLOUDA, Pavel. *Fyzikální chemie*. Ostrava: Pavel Klouda, 2002. 140 s. ISBN: 80-86369-06-4
- [20] STRÁNSKÁ, Eva. *Redoxní děje* [online]. leden 2010 [cit. 14. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <www.gvi.cz/files/chemie/rd.pdf>.
- [21] Chemierol. *Elektrolýza* [online]. listopad 2010 [cit. 14. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <<http://www.chemierol.wz.cz/9%20elektrochemie%20elektrolyza%204.htm>>.
- [22] Masarykova univerzita. Fakulta přírodovědecká. Ústav chemie. *Elektrody* [online]. únor 2010 [cit. 15. listopadu 2011]. Dostupné z WWW:
<<http://cheminfo.chemi.muni.cz/ianua/ZFCh/elektrochem/elektrody.htm>>.
- [23] Masarykova univerzita. Fakulta přírodovědecká. Ústav chemie. Laboratorní úloha – *Stanovení dusičnanů iontově selektivní elektrodou v přítomnosti interferujícího iontu*. [online]. [cit. 15. listopadu 2011]. Dostupné z WWW:
<<http://cheminfo.chemi.muni.cz/ianua/ZFCh/elektrochem/membrany.htm>>.
- [24] Metrohm. *Iontově Selektivní Elektrody (ISE)* [online]. 2011 [cit. 15. listopadu 2011]. Dostupné z WWW:
<http://www.metrohm.cz/products/Metrohm/Elektrody_a_senzory/ISE_elektrody/index.html>.
- [25] Metrohm. *Referenční elektrody, vodivostní cely a teplotní sondy* [online]. 2011 [cit. 15. listopadu 2011]. Dostupné z WWW:
<http://www.metrohm.cz/products/Metrohm/Elektrody_a_senzory/Referencni_elektrody_v_odivostni_cely_teplotni_sondy/index.html>.
- [26] BAREK, J., OPEKAR, F., ŠTUHLÍK, K., *Elektroanalytická chemie*. Praha: Karolinum, 2005. 188 s. ISBN 80-246-1146-5

- [27] Elektrochemické detektory s.r.o. *Platinové, zlaté, vodivostní a redox elektrody* [online]. 2011 [cit. 15. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <<http://www.elektrochemicke-detektory.cz/platinove-elektrody/>>.
- [28] Pine Instrument Company. Educator's Reference Guide for Electrochemistry [online]. únor 2000 [cit. 15. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <www.pineinst.com/echem/files/LMCBP-PROF1.pdf>.
- [29] ŠTEFFAN, Pavel. Potenciostat pro elektrochemické analýzy. *EEICT*. [online]. Brno, 2003 [cit. 15. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <http://www.feec.vutbr.cz/EEICT/2003/fsbornik/99-CD/02-Mgr/06-Microelectronics_and_Technology/14-steffan_pavel.pdf>.
- [30] Polymer Ionics Research Group. *Cyclic Voltammetry* [online]. [cit. 15. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <pirg.ch.pw.edu.pl/instrukcje/cv-instr.doc>.
- [31] Gymnázium Liberec. *Polarografie* [online]. [cit. 19. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <<http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/analchem/polar.htm>>.
- [32] ČÍHALÍK, Jaroslav. Polarografie. *3POL*. [online]. březen 2005 [cit. 19. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <<http://3pol.cz/339-polarografie>>.
- [33] Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta pedagogická. Katedra chemie. *Polarografie* [online]. [cit. 19. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <www.kch.zcu.cz/cz/di/sks/01-POLAROGRAFIE.pdf>.
- [34] Univerzita Palackého v Olomouci. Fakulta přírodovědecká. Katedra analytické chemie. *Rtuťové elektrody* [online]. [cit. 19. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <http://ach.upol.cz/ucebnice2/Hg_eldy.htm>.
- [35] KALVODA, R., KŮTA, J. Moderní polarografické a voltametrické metody. *Eurochem* [online]. 2006 [cit. 19. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <http://www.eurochem.cz/polavolt/obecne/techniky/kalvoda_kuta.htm>.
- [36] Univerzita Karlova v Praze. Pedagogická fakulta. *Laboratorní úloha – Voltametrie* [online]. [cit. 19. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <userweb.pedf.cuni.cz/wp/kch/files/2010/10/Voltametrie.pdf>.
- [37] Univerzita Palackého v Olomouci. Přírodovědecká fakulta. Katedra fyzikální chemie. *Cyklická voltametrie* [online]. září 2008 [cit. 26. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf>.
- [38] Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Fakulta chemické technologie. Ústav anorganické technologie. *Cyklická voltametrie* [online]. [cit. 26. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <www.vscht.cz/kat/download/lab_cyklovoltametrie.pdf>.
- [39] Univerzita Palackého v Olomouci. Přírodovědecká fakulta. Katedra fyzikální chemie. *Amperometrie* [online]. [cit. 26. listopadu 2011]. Dostupné z WWW: <http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf>.

- [40] Česká zemědělská univerzita v Praze. Fakulta lesnická a environmentální. *Těžké kovy* [online]. [cit. 13. prosince 2011]. Dostupné z WWW:< http://fle.czu.cz/~ulbrichova/Skripta_HIO/kapitoly/Skodliviny/Tezkovyuvod.htm>.
- [41] Arnika. *Databáze chemických látek* [online]. 2011 [cit. 13. prosince 2011]. Dostupné z WWW:< <http://arnika.org/chemicke-latky>>.
- [42] BAUEROVÁ, Jana. Těžké kovy v životním prostředí a jejich vliv na lidský organismus. *Gastro News* [online]. březen 2002 [cit. 13. prosince 2011]. Dostupné z WWW:< <http://hygiena.gastronews.cz/tezke-kovy-v-zivotnim-prostredi-a-jejich-vliv-na-lidsky-organismus>>.
- [43] MORANTE-ZARCERO, Sonia, et al. Voltammetric analysis of Pb(II) in natural waters using a carbon paste electrode modified with 5-mercaptop-1-methyltetrazol grafted on hexagonal mesoporous silica. *Microchim Acta*. 2010, 169, s. 57-64.
- [44] Naše voda. *Kvalita vody v Praze – mýty a skutečnost* [online]. listopad 2011 [cit. 13. prosince 2011]. Dostupné z WWW:< <http://www.nase-voda.cz/cistota-vody-a-rekreace/kvalita-vody-v-praze-myty-a-skutecnost/>>.
- [45] Celostní medicína. *Měď a její význam pro náš organismus* [online]. listopad 2011 [cit. 19. května 2012]. Dostupné z WWW:< <http://www.celostnimedicina.cz/med-a-jeji-vyznam-pro-nas-organismus.htm>>.
- [46] TZB-info. *Vyhláška č. 252/2004 Sb. kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody* [online]. květen 2004 [cit. 19. května 2012]. Dostupné z WWW:< <http://www.tzb-info.cz/pravni-predpisy/vyhlaska-c-252-2004-sb-ktouhou-se-stanovi-hygienicke-pozadavky-na-pitnou-a-teplou-vodu-a-cetnost-a-rozsah-kontroly-pitne-vody>>.
- [47] PRÁŠEK, J. PEKÁREK, J. JAŠEK, O. HRDÝ, R. BUŠINOVÁ, P. CHOMOUCKÁ, J. DRBOHLAVOVÁ, J. GAJDOŠ, L. HUBÁLEK, J. Electrochemical properties of CNTs modified microelectrodes. In *NANOCON 2011 - sborník příspěvků*. TANGER spol. s r.o., 2011. s. 1-6. ISBN: 978-80-87294-23- 9.
- [48] LabSensNano. *Si elektroda s přímo rostlými uhlíkovými nanotrubicemi* [online]. 2011 [cit. 28. května 2012]. Dostupné z WWW:< <http://www.umel.feec.vutbr.cz/LabSensNano/products.aspx?id=23>>.
- [49] LabSensNano. *Stříkaná pracovní elektroda CNTs+polymer* [online]. 2010 [cit. 29. května 2012]. Dostupné z WWW:< <http://www.umel.feec.vutbr.cz/LabSensNano/products.aspx?id=27>>.